



Procédés de traitement biologiques in situ : la modélisation numérique comme outil d'aide à la décision

Elicia Verardo

► To cite this version:

Elicia Verardo. Procédés de traitement biologiques in situ : la modélisation numérique comme outil d'aide à la décision. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2016. Français. NNT : 2016BOR30013 . tel-01390856

HAL Id: tel-01390856

<https://theses.hal.science/tel-01390856>

Submitted on 2 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BORDEAUX MONTAIGNE

Ecole Doctorale Montaigne Humanité (EA 4592 G&E)

Discipline : Science et Technologie

Spécialité : Science de la Terre

présentée par

Elicia VERARDO

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Bordeaux Montaigne

Procédés de traitement biologique *in situ* : la modélisation numérique comme outil d'aide à la décision

Directeur de Thèse : Olivier ATTEIA

Thèse soutenue le 22 mars 2016 devant le jury composé de :

| | | | |
|----|--------------------|-------------------------------------|------------|
| M. | Serge BROUYERE | Dr., Université de Liège | Rapporteur |
| M. | Michel QUINTARD | DR, IMFT | Rapporteur |
| M. | Olivier ATTEIA | Pr., Bordeaux INP | Examineur |
| M. | Dominique GUYONNET | Dr., HDR, BRGM | Examineur |
| M. | Ulrich MAYER | Pr., University of British Columbia | Examineur |
| M. | Alain DUMESTRE | Dr, SERPOL | Invité |
| M. | Laurent ROUVREAU | Dr., BRGM | Invité |
| M. | Matthieu GROSSEMY | IR, TOTAL | Invité |

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans le soutien de mon directeur de thèse, M. Olivier Atteia, professeur à l'ENSEGID. Pour la confiance sans faille qu'il m'a témoignée, pour la justesse de ses analyses et sa clairvoyance dans les périodes de doute, pour les moyens matériels et humains mis à ma disposition, je lui adresse ici ma plus vive gratitude.

Mes plus sincères remerciements vont également à M. Laurent Rouvreau, ingénieur au BRGM, qui en agissant à titre de co-directeur a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires pertinents ont été fort utiles.

M. Dominique Guyonnet m'a fait l'honneur d'accepter d'être président de mon jury, je l'en remercie. Je remercie aussi M. Michel Quintard pour avoir été rapporteur de cette thèse et pour ses jugements très appropriés sur mon travail. Je remercie également chaleureusement M. Serge Brouyère d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et pour les remarques pertinentes qu'il a apportées à cette étude.

Je tiens à remercier M. Alain Dumestre, ingénieur à SERPOL, M. Sébastien Dehez et M. Mathieu Grossemey, ingénieurs à TOTAL et M. Alain Saada, ingénieur au BRGM, pour avoir contribué au financement et au suivi de ma thèse.

Je souhaite remercier chaleureusement mes collègues du BRGM, M. Stéphan Colombano et M. Jean-Christophe Gourry pour leurs aides pendant ces trois années de thèse. Je souhaite joindre à ces remerciements toute l'équipe 3SP du BRGM avec qui j'ai partagé de nombreux moments de détente bien mérités autour d'un café ou d'une cigarette ainsi que l'équipe du projet BIOPHY avec laquelle j'ai eu le plaisir de passer de longues journées dans la frénésie d'une station-service. Je voudrais également remercier tout le personnel de l'ENSEGID, de mes collègues thésards, post-doctorants, techniciens, ingénieurs de recherche, maîtres de conférences, professeurs et avec qui j'ai pu échanger sur des sujets allant des plus sérieux aux plus épiques. J'ai une pensée particulière pour mes collègues du CSIRO de Perth, Australie, qui ont largement contribué à l'optimisation de ce travail de thèse en permettant de rendre moins incertaines l'ensemble des incertitudes qui ont peuplées mon esprit pendant ces trois années. It's a good day for modelling. Thanks a lot M. Henning Prommer and M. Adam Siade for all intense hours that we have spent on models, on mathematics and around a pale ale!

Mes remerciements se tournent à présent vers les personnes qui m'ont entourée et soutenue quotidiennement durant ces trois années à Orléans, à Bordeaux et à Perth.

Un grand merci à ma famille Orléanaise, Yam et ta petite famille, Tiphany et nos voyages au bout du monde, Olivier et l'équipe des builders Auvergnat, Ingrid et cocotte pour nos sessions sportives, Sami et le petit cognac partagé un soir d'automne, Céline & Nico, Daniel & Camille, et les autres que j'oublie... Un merci particulier et surtout imbibé à l'équipe de l'happy et du cito, merci pour votre écoute et surtout merci pour nos nombreux délires, ces heures passées à rigoler et à danser qui m'ont permises de relâcher la pression. Merci aussi à Claire pour nos longues discussions que l'on effectue aussi bien à vélo, en courant, en nageant, autour d'un verre ou par mail. Célestine et Michel (CK), sans aucun lien, sans crier garde, chacun à votre manière je vous remercie de m'avoir

accompagnée et donnée plein d'énergie positive pour me surpasser lors de la soutenance. Thank you Kid (Margot), you are my Australian sister with your big and "so nice" smile. Blue cheese, wine & beer, good music, sport, warm sand and horrible surf session (for me at least), we shared a lot of intense moment with bubble and I hope we will keep in touch.

Je tiens ensuite à remercier mes amies d'enfance qui m'ont épaulée, supportée, qui ont toujours cru en moi et m'ont permises de sortir le meilleur de moi-même. Stéphanie, Amélie et Boubou, mes belles vous êtes mes piliers, merci pour tout ce que l'on a parcouru côte à côte. Le chemin est encore long, nous promet de belles aventures et sera empli de up and down à partager, pour toujours.

Enfin je tiens à remercier ma famille pour son soutien et sa compréhension pendant ces longues années d'études. A mes parents, qui ont toujours été là, même dans les pires moments et qui ont supporté mon mauvais caractère. Merci de m'avoir transmis votre force, votre amour et votre générosité. A ma sœur, à mes frères, à Karine, à mon neveu et à mes nièces, merci pour le chaos harmonieux que nous formons et l'amour que nous partageons. A ma tante Annie et à mon oncle Jean-Pierre, à mes grands-parents Paul, André, Juliette et Claudine, je vous remercie d'avoir été auprès de moi. Un grand merci à vous tous et désolée d'avoir manqué quelques repas, c'était pour la bonne cause !

Pour n'oublier personne, un merci général aux personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin durant ces trois années : à tous merci !

Résumé

La bio-remédiation *in situ* est une technique de réhabilitation couramment utilisée pour le traitement des sols et des nappes contaminés, notamment par les hydrocarbures pétroliers. Si démontrer la pertinence de ce type de traitement constitue un préalable incontournable pour chacun des sites où il est mis en œuvre, l'efficacité du traitement dépend de ses conditions de mise en œuvre dans le contexte spécifique d'un site. Le suivi et le contrôle des différents processus qui gouvernent les phénomènes de biodégradation est complexe, et leur optimisation constitue un élément clé de la réussite du traitement tant au plan technique qu'économique.

La démarche générale du travail de thèse porte sur le développement d'une méthodologie permettant d'employer la modélisation dans une démarche de gestion (au sens des textes de 2007) d'un site contaminé par des hydrocarbures pétroliers traité par biodégradation *in situ*. L'originalité du travail de thèse porte sur l'utilisation de la modélisation comme outil de compréhension des mécanismes et d'aide à la décision à chaque étape du traitement :

- Dimensionnement de l'installation : définir la meilleure option envisageable.
- Suivi de l'efficacité du traitement : optimiser le procédé.
- Prédiction et justification de l'arrêt du traitement : sécuriser en termes de garantie de résultat.

Les données d'un site d'étude servent de support dans la définition de l'approche méthodologique de modélisation. A chaque étape d'un projet de bio-remédiation *in situ* (depuis sa conception et son dimensionnement jusqu'à la réception des travaux, en passant par son monitoring, et son optimisation), peut être associée une étape de modélisation qui fera appel à des moyens plus ou moins sophistiqués avec des exigences de précision variables.

Le premier outil développé concerne l'estimation des incertitudes prédictives dans les modèles mis en œuvre. Cet aspect est fondamental, dès lors que l'on souhaite utiliser la modélisation dans un processus d'aide à la décision. Il peut être utilisé dans la phase de dimensionnement du procédé et au stade de la prédiction de l'efficacité du traitement. Les processus de bio-remédiation *in situ* impliquent des relations complexes et incertaines entre la biomasse, les contaminants et les mesures de contrôle appropriées. Prévoir la performance du traitement (en termes de réduction du flux et/ou de la masse) constitue un défi en raison des incertitudes liées aux propriétés du milieu, de la source et aux incertitudes liées aux mécanismes de bio-remédiation. L'étude de la contribution des incertitudes paramétriques dans la prédiction de la performance du traitement est réalisée avec la méthode du « Null Space Monte Carlo » (NSMC) implémentée dans l'outil PEST.

Le second outil utilisé concerne l'optimisation du design et/ou du monitoring d'un procédé de bio-traitement *in situ*. Dans ce contexte, deux objectifs peuvent être envisagés à savoir la réduction du flux de contaminants d'une part, et l'élimination de la masse à la zone source d'autre part. L'outil utilisé est un algorithme d'optimisation mathématique dénommé "Particle Swarm Optimisation" (PSO). Le choix de la fonction objectif à optimiser est particulièrement important et s'avère lié au comportement spécifique hydrogéochimique du site considéré.

Cette étude montre que les outils NSMC et PSO s'avèrent appropriés dans l'utilisation de modèles de transport réactif dans la gestion environnementale. Les temps de calcul de ces modèles hautement paramétrés et non linéaires limitent encore l'utilisation de la modélisation comme outil d'aide à la

décision. Malgré ces limites, l'approche proposée pour gérer la bio-remédiation *in situ* des eaux souterraines sur site réel peut être efficace pour fournir un soutien dans la gestion du traitement d'une pollution, étendant ainsi le domaine d'application de la modélisation numérique. Cette approche permet aussi de mettre en évidence des difficultés dues aux spécificités du site ou à la technique même de traitement choisie, permettant d'alerter à temps les gestionnaires.

Abstract

In-situ bioremediation is a commonly used remediation technology to clean up the subsurface of petroleum-contaminated sites. Although demonstrating the relevance of this type of treatment is an essential prerequisite for each site where it is implemented, the effectiveness of the treatment depends on its implementation conditions in the site-specific context. The monitoring and control of different processes that govern biodegradation phenomena is complex, and optimization is a key element of successful treatment both technically and economically.

The general approach of the thesis is the development of a methodology for using modelling in a management approach (as defined in the French regulatory text) of petroleum-contaminated site treated by *in situ* biodegradation. The work focuses on the use of modelling as a tool for understanding mechanisms and for decision support at every stage of treatment:

- System design: defining the best possible option.
- Monitoring the effectiveness of treatment: process optimization.
- Prediction and justification of stopping treatment: analysis of the uncertainty on the treatment result.

Data from two study sites are used to define the modelling methodology. At each stage of the bioremediation project (design, conception, monitoring and optimization) may be associated a modelling stage that will be more or less sophisticated depending on accuracy requirements.

The first tool developed involved predictive uncertainty analysis, which is crucial when modelling is used as a decision support tool, and can be used at the design process step or for predicting the effectiveness of treatment. The process of in-situ bioremediation involves complex and uncertain relationships among biomass, contaminants and appropriate control actions. Forecasting remedial performance (in terms of flux and mass reduction) is a challenge due to uncertainties associated with (i) the medium and source properties and (ii) the efficiency of concentration reducing mechanisms. Parametric uncertainty contributions involved in forecasting treatment performance is carried out with the "Null-Space Monte Carlo" (NSMC) method implemented in the PEST tool.

The second tool relates design and / or monitoring optimization of the bio-treatment method. In this context, two purposes can be considered: the reduction of contaminants flux or mass in the source zone. The tool used is a mathematical optimization algorithm called "Particle Swarm Optimization" (PSO). The choice of the objective function to be optimized is particularly important and appears to be related to hydrogeochemical site-specific behavior.

This study showed that the NSMC and PSO methods are suitable tools for an efficient use reactive transport models in environmental management. The computation time of these highly parameterized and nonlinear models still limit the use of modelling as a decision support tool. Despite these limitations, the proposed approach for managing the bioremediation in-situ groundwater on actual site can be effective to provide support in managing the treatment of pollution, extending the field of application of numerical modelling. This approach also allows to highlight difficulties due to site-specific behavior or to the treatment technique applied, and to inform decision support managers in consequence.

Table des matières

| | |
|--|-------------|
| Remerciements | III |
| Résumé | V |
| Abstract | VII |
| Table des figures | XIII |
| Liste des tableaux | XIX |
| Liste des symboles | XXI |
| Chapitre 1 Introduction..... | 1 |
| Contexte | 3 |
| Cadre de l'étude et problématique..... | 3 |
| Objectifs de la thèse | 4 |
| Structure du document | 6 |
| Chapitre 2 Contexte général..... | 7 |
| 2.1 Les hydrocarbures pétroliers dans les sols et les aquifères | 9 |
| 2.1.1 Caractéristiques des hydrocarbures pétroliers | 9 |
| 2.1.2 Comportement des hydrocarbures pétroliers dans les milieux souterrains..... | 10 |
| 2.1.3 Mécanisme de biodégradation des hydrocarbures pétroliers | 11 |
| 2.2 Les traitements biologiques <i>in situ</i> | 15 |
| 2.2.1 Les différents design des bio-traitements | 15 |
| 2.2.2 Limites rencontrées dans les bio-traitements..... | 19 |
| 2.2.3 Spécificité du peroxyde d'hydrogène..... | 21 |
| 2.2.4 Conclusion | 22 |
| 2.3 Modèle mathématique de transport réactif des hydrocarbures pétroliers | 22 |
| 2.3.1 Transport d'un soluté en milieu poreux..... | 22 |
| 2.3.2 La dissolution..... | 24 |
| 2.3.3 Principe et expression des cinétiques de dégradation..... | 26 |
| 2.4 La modélisation : un outil de gestion | 29 |
| 2.4.1 Démarche de modélisation des eaux souterraines | 29 |
| 2.4.2 La calibration | 31 |
| 2.4.3 Les critères d'efficacité d'un bio-traitement <i>in situ</i> | 34 |
| 2.4.4 L'incertitude prédictive en modélisation | 36 |
| 2.4.5 Optimisation des bio-traitements <i>in situ</i> | 40 |
| 2.5 Conclusion..... | 42 |
| Chapitre 3 Description et modèle conceptuel du site d'étude..... | 45 |
| 3.1 Description du Site | 47 |
| 3.1.1 Caractérisation hydrogéologique du site | 47 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 3.1.2 | Origines et maitrises des sources de pollution | 52 |
| 3.1.3 | Dynamique du panache de composés dissous..... | 58 |
| 3.1.4 | Dynamique du panache de composés gazeux | 65 |
| 3.1.5 | Etude de vulnérabilité du milieu | 66 |
| 3.1.6 | Schéma conceptuel | 67 |
| 3.2 | Conception et réalisation du dispositif de traitement | 68 |
| 3.2.1 | Objectifs et contraintes | 68 |
| 3.2.2 | Définition du dispositif d'injection et de pompage | 68 |
| 3.2.3 | Déroulement du traitement..... | 70 |
| 3.2.4 | Quantité d'oxygène injectée | 70 |
| 3.3 | Surveillance hydrogéochimique du procédé de traitement | 71 |
| 3.3.1 | Evolution des concentrations en BTEX..... | 71 |
| 3.3.2 | Indicateurs de biodégradation | 74 |
| 3.3.3 | Analyses isotopique sur les eaux souterraines et sur Bactraps® | 77 |
| 3.4 | Modèle conceptuel du site..... | 83 |
| 3.4.1 | Données hydrodispersives | 83 |
| 3.4.2 | Données hydrogéochimiques..... | 84 |
| 3.4.3 | Information <i>a priori</i> des données du modèle..... | 88 |
| Chapitre 4 | Construction et calibration des modèles numériques | 91 |
| 4.1 | Introduction | 93 |
| 4.1.1 | Contexte et cadre d'utilisation | 93 |
| 4.1.2 | Le principe de parcimonie | 93 |
| 4.1.3 | Démarche adoptée..... | 94 |
| 4.2 | Démarche de construction du modèle | 94 |
| 4.2.1 | Schématisation du modèle..... | 95 |
| 4.2.2 | Les conditions aux limites et initiales | 95 |
| 4.2.3 | Paramétrisation | 97 |
| 4.2.4 | Choix du code numérique | 98 |
| 4.3 | Démarche de calibration du modèle..... | 98 |
| 4.3.1 | Introduction aux problèmes inverses..... | 98 |
| 4.3.2 | Résolution du problème inverse | 101 |
| 4.3.3 | Procédure d'estimation des paramètres par les logiciels PEST/PEST++ | 104 |
| 4.3.4 | Difficultés des problèmes inverses..... | 104 |
| 4.3.5 | Régularisation..... | 106 |
| 4.3.6 | Données paramétriques | 111 |
| 4.3.7 | Données de conditionnement du problème inverse | 111 |
| 4.3.8 | Analyse a posteriori des paramètres estimées | 114 |
| 4.4 | Construction et calibration du modèle historique du site d'étude | 115 |
| 4.4.1 | Modèle numérique..... | 116 |
| 4.4.2 | Construction du modèle | 117 |
| 4.4.3 | Paramétrisation du modèle..... | 119 |
| 4.4.4 | Conditions initiales | 123 |
| 4.4.5 | Données d'observation | 124 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 4.4.6 | Résultat de calibration du modèle d'écoulement | 126 |
| 4.4.7 | Performance de la calibration du modèle de transport réactif | 126 |
| 4.4.8 | Paramètres estimés | 132 |
| 4.4.9 | Discussion | 136 |
| 4.5 | Construction et calibration du modèle de bio-traitement du site d'étude | 140 |
| 4.5.1 | Cadre du travail de modélisation du bio-traitement et approches | 140 |
| 4.5.2 | Etude du modèle géochimique | 140 |
| 4.5.3 | Construction du modèle de transport réactif 2-D | 142 |
| 4.5.4 | Paramétrisation | 143 |
| 4.5.5 | Données d'observation | 145 |
| 4.5.6 | Performance de la calibration | 146 |
| 4.5.7 | Paramètres estimés | 148 |
| 4.5.8 | Discussion | 150 |
| 4.5.9 | Modèle de transport réactif 3-D | 152 |
| 4.6 | Conclusion | 154 |
| Chapitre 5 | Incertitudes paramétriques et incertitudes prédictives | 157 |
| 5.1 | Introduction | 159 |
| 5.1.1 | Approche adoptée | 159 |
| 5.1.2 | Contexte et cadre d'utilisation | 160 |
| 5.2 | Démarche d'évaluation des incertitudes | 160 |
| 5.2.1 | Génération aléatoire de sets de paramètres et projection sur l'espace nul | 161 |
| 5.2.2 | Re-calibration des sets de paramètres | 162 |
| 5.2.3 | Evaluation des incertitudes prédictives | 163 |
| 5.3 | Analyse des incertitudes paramétriques du modèle avant la phase de traitement | 163 |
| 5.3.1 | Implémentation de la méthode NSMC | 163 |
| 5.3.2 | Valeurs de la fonction objectif | 164 |
| 5.3.3 | Distribution des paramètres | 164 |
| 5.3.4 | Discussion | 167 |
| 5.4 | Analyse des incertitudes prédictives | 169 |
| 5.4.1 | Scénario de traitement | 169 |
| 5.4.2 | Effet sur les prédictions | 170 |
| 5.5 | Conclusion | 174 |
| Chapitre 6 | Optimisation d'un bio-traitement | 177 |
| 6.1 | Introduction | 179 |
| 6.2 | L'optimisation par essaim de particules | 180 |
| 6.2.1 | Principe | 180 |
| 6.2.2 | Formalisation | 181 |
| 6.2.3 | Configuration de PSO | 183 |
| 6.2.4 | Validation et test de l'algorithme | 185 |
| 6.3 | Démarche d'optimisation du traitement | 187 |
| 6.3.1 | Optimisation d'un procédé de bio-traitement <i>in situ</i> | 187 |
| 6.3.2 | Etapas de l'algorithme | 189 |
| 6.4 | Optimisation de la conception d'un procédé de traitement | 191 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 6.4.1 | Variables de contrôle..... | 191 |
| 6.4.2 | Fonction objectif..... | 192 |
| 6.4.3 | Résultats d'optimisation..... | 193 |
| 6.4.4 | Design optimal..... | 196 |
| 6.5 | Conclusion..... | 198 |
| Chapitre 7 | Conclusion générale | 201 |
| | Aspect méthodologique | 203 |
| | Apport de l'application sur site | 206 |
| | La modélisation, un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un bio-traitement <i>in situ</i> | 207 |
| | Perspectives de recherche | 210 |
| | Bibliographie..... | 213 |
| | Annexe | 231 |
| | Annexe 1 : Guides de modélisation | 233 |

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1-1 : Démarche générale permettant d'intégrer la modélisation comme un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation <i>in situ</i> . | 5 |
| Figure 1-1 : Composition moyenne d'une essence commerciale. | 10 |
| Figure 1-2 : Propagation des hydrocarbures pétroliers dans les sols et les aquifères (d'après Côme, 1996). | 11 |
| Figure 1-3 : Potentiel redox des demi-couples impliqués lors de la dégradation des hydrocarbures pétroliers ; L'échelle des potentiels redox Eh (V) est donnée pour un pH de 7 et une PCO ₂ de 10 ⁻² atm (d'après Atteia and Franceschi, 2001). | 13 |
| Figure 1-4 : Conceptualisation des zones d'accepteurs d'électrons en condition naturelle dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures pétroliers (Wiedemeier et al., 1999). | 13 |
| Figure 1-5 : Schéma d'un système de traitement typique des eaux souterraines par biodégradation <i>in situ</i> utilisant une galerie d'infiltration (US EPA, 1995). | 16 |
| Figure 1-6 : Schéma d'un système de traitement typique des eaux souterraines par biodégradation <i>in situ</i> utilisant des puits d'injection (US EPA, 1995). | 17 |
| Figure 1-7 : Représentation schématique des différents procédés de traitements biologiques <i>in situ</i> des eaux souterraines. | 18 |
| Figure 2-8 : Processus de modélisation hydrogéologique (Anderson and Woessner, 1992). | 31 |
| Figure 2-9 : Trois relations simplifiées entre la réduction du flux massique et la masse de contaminants enlevée (DiFilippo and Brusseau, 2008). | 36 |
| Figure 3-1 : A gauche : situation géographique du site et localisation de la coupe AA'. A droite : représentation simplifiée du bassin versant de la rivière Y suivant la coupe AA'. | 48 |
| Figure 3-2 : Données météorologiques mensuelles moyennes sur la période 2012-2014 (pluviométrie et recharge) à proximité du site 1. | 48 |
| Figure 3-3 : Niveau de la nappe relevé en Pz2 sur plusieurs campagnes piézométriques entre octobre 2008 et février 2014. | 50 |
| Figure 3-4 : a) Carte piézométrique en période de basses eaux (mars 2012) et b) Carte piézométrique en période de hautes eaux (décembre 2012). | 50 |
| Figure 3-5 : A gauche : Carte présentant les conductivités hydrauliques mesurées sur site par les essais de diagraphies conductimétriques ; A droite : Tableau des valeurs de conductivités hydrauliques mesurées sur site par essais de pompage et diagraphies conductimétriques. | 52 |
| Figure 3-6 : Teneur en BTEX de sols prélevés en septembre 2006 pour S6, en octobre 2010 pour S2 et en juin 2012 pour S2', S6', S7, S8/Pz20, S9/P1, S10/P2, S11/P3, S12/P4 et S13/P5 entre 3 et 4 m de profondeur, excepté pour S10/P2 et S13/P5 ainsi que pour S12/P4 (uniquement pour le benzène) entre 4,5 et 5 m de profondeur. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figure 3-7 : Traces d'hydrocarbures relevées dans les sols lors de la réalisation du sondage S12 en juin 2012 (photo du haut) et d'une tranchée drainante en juillet 2013 (photo du bas à gauche) et précision du contexte géologique (photo du bas à droite). | 55 |
| Figure 3-8 : Coupes géologiques AA' et BB', dont la localisation est précisée sur la carte en haut à droite, présentant le contexte géologique hétérogène au niveau du site et la localisation des indices de pollution des sols relevés soit par des analyses de sols soit par des observations organoleptiques. | 57 |
| Figure 3-9 : Localisation et dates de réalisations des ouvrages de surveillance du site d'étude (<i>NB : Pz25 et Pz26 n'ont pas été utilisés comme ouvrages de surveillance</i>). | 59 |
| Figure 3-10 : Corrélation entre les concentrations en benzène et le niveau piézométrique de la nappe en Pz2 entre aout 2004 et février 2014. | 60 |
| Figure 3-11 : Concentrations représentatives ou moyennes en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans les eaux du site avant la phase de traitement entre juin 2012 et février 2014 (les limites de quantification (LQ) sont de 0,5 µg/L pour le benzène et de 1 µg/L pour les TEX). | 61 |
| Figure 3-12 : Variations des concentrations en BTEX avec une barre d'erreur de 30% (erreur analytique fournie par le laboratoire d'analyse) dans les ouvrages P1, P2, P3, P4 et Pz29 entre juin 2012 et février 2014 et concentrations représentatives retenues (losanges). | 62 |
| Figure 3-13 : Concentrations moyennes en HCT C10-C40 (à gauche) et en MTBE (à droite) dans les eaux du site avant la phase de traitement entre juin 2012 et février 2014 (la limite de quantification (LQ) est de 30 µg/L pour les HCT C10-C40 et de 5 µg/L pour le MTBE). | 63 |
| Figure 3-14 : Concentration des BTEX avec une barre d'erreur de 30% (correspondant à l'erreur analytique fournie par le laboratoire d'analyse) sur la verticale en P1 et P4 (<i>Attention : l'échelle des concentrations pour l'ouvrage P4 est logarithmique afin de faciliter la lecture du graphique</i>). | 64 |
| Figure 3-15 : A gauche : concentrations moyennes en O ₂ dissous à 3 m de profondeur sous le niveau statique, relevées en septembre 2013 et février 2014 ; A droite : zone rédox de biodégradation des hydrocarbures pétroliers établie à partir des concentrations en sulfates, fer II, manganèse II et nitrates mesurées dans les eaux entre juin 2012 et février 2014. | 65 |
| Figure 3-16 : Concentrations en benzène et toluène gazeux dans le piezair PzA2 et dans les piézomètres Pz2, Pz7, Pz11 et Pz12 en mai 2011. | 66 |
| Figure 3-17 : Schéma conceptuel du site. | 67 |
| Figure 3-18 : Procédé de traitement mis en place sur le site. | 69 |
| Figure 3-19 : Concentrations en oxygène dissous dans l'eau injectée dans les ouvrages Pi1, Pi2 et Pi3. | 70 |
| Figure 3-20 : Piézomètres suivis pendant la phase de traitement. | 71 |
| Figure 3-21 : Concentrations en BTEX relevées dans les piézomètres P1, P2, P4 et Pz29 entre juin 2012 et avril 2015. | 72 |
| Figure 3-22 : Concentrations en BTEX relevées dans le piézomètre Pz24 entre septembre 2013 et avril 2015. | 73 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3-23 : Concentrations en BTEX relevées dans le piézomètre Pz2 entre juin 2012 et avril 2015. | 74 |
| Figure 3-24 : pH dans les eaux souterraines en P1, P2, P4 et Pz29 entre septembre 2013 et février 2015. | 75 |
| Figure 3-25 : Alcalinité totale des eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4, Pz29 et Pz4. | 76 |
| Figure 3-26 : Concentrations en dioxygène dissous dans les eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4 et Pz29. | 76 |
| Figure 3-27 : Concentrations en nitrates, manganèse II, fer II et sulfates dans les eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4 et Pz29. | 78 |
| Figure 3-28 : Enrichissement isotopique du carbone du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des m/p-xylènes et de l'o-xylène avant le traitement (juin 2012) et pendant le traitement (avril, mai, décembre 2014 et avril 2015) sur les ouvrages P1, P2, P3, P4 et Pz29. | 80 |
| Figure 3-29 : Localisation <i>a priori</i> des quatre zones de compositions différentes de la source résiduelle. | 86 |
| Figure 4-1 : Approche générale utilisée pour l'estimation des paramètres par les méthodes inverses indirectes. | 99 |
| Figure 4-2 : Processus de convergence itérative (5 itérations) vers une fonction objectif minimum pour un problème à deux paramètres (d'après (Doherty, 2005)). | 102 |
| Figure 4-3 : Phénomène d'"hemstitching" pour des paramètres fortement corrélés entre eux (Doherty, 2005). | 103 |
| Figure 4-4 : Minimums locaux et minimum global d'une fonction objectif pour un problème à un paramètre p . | 106 |
| Figure 4-5 : Présentation du domaine (lignes continues noire), de la grille (lignes continues gris foncé), des conditions aux limites (lignes continues bleu foncé) et de la géométrie de la source de pollution (lignes continues rouge) du modèle historique, ainsi que des courbes d'isopièzes simulées (lignes continues bleu clair) et des niveaux piézométriques observés en décembre 2012 (chiffres bleus foncés). | 118 |
| Figure 4-6 : Variogramme de la conductivité hydraulique aux points pilotes | 121 |
| Figure 4-7 : Résultat de calibration du modèle d'écoulement : a) charges hydrauliques observées et simulées b) champ de conductivité hydraulique estimé par calibration (chaque croix noire correspond à un point pilote). | 126 |
| Figure 4-8 : Evolution de la fonction objectif des groupes d'observations des charges hydrauliques et des concentrations en BTEX durant le processus d'optimisation. | 127 |
| Figure 4-9 : Charges hydrauliques observées et simulées lors de la calibration du modèle de transport réactif. | 127 |
| Figure 4-10 : Concentrations en B, T, E et X observées (avec barres d'erreurs de $\pm 20\%$) et simulées. | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4-11 : Figures du haut : concentrations moyennes et représentatives en B, T, E et X observées et figures du bas: concentrations en B, T, E et X simulées..... | 129 |
| Figure 4-12 : Concentrations en O ₂ dissous (a), nitrates (b), fer II (c) et sulfates (d) simulées par le modèle calibré..... | 131 |
| Figure 4-13 : Concentrations en toluène (a), benzène (b), éthylbenzène (c) et xylènes (d) simulées et observées (d'octobre 2008 à février 2014) dans l'ouvrage Pz2 et niveaux d'eau mesurés lors des prélèvements (a). | 132 |
| Figure 4-14 : Champ de conductivité hydraulique estimé lors de la calibration du modèle de transport réactif (l'échelle de couleur pour les fortes valeurs varie entre 4,5 et 15,0 m/j). | 133 |
| Figure 4-15 : Valeur de la fonction objectif pour des concentrations observées variant de 10 à 0,001 mg/L, avec une erreur standard de 20 % suivant différentes transformations (NB : axes des Y en logarithme)..... | 137 |
| Figure 4-16 : Résultats de calibration des concentrations en benzène avec différentes transformations des données d'observation : racine carré (a), logarithmique (b) sans transformation (c)..... | 138 |
| Figure 4-17 : Diminution de l'écart-type (%) du champ de conductivité hydraulique estimée à partir a) des mesures de charges hydrauliques et b) des mesures de charges hydrauliques et des mesures de concentrations (NB : les valeurs des échelles de couleurs sont différentes). | 138 |
| Figure 4-18 : Concentrations en dioxygène dissous injecté en Pi2 en fonction des concentrations en dioxygène mesurées en Ps3. Le ratio entre les concentrations en dioxygène dissous injecté et mesuré est de 9,1. Le coefficient de corrélation entre les points est de 0,5. | 141 |
| Figure 4-19 : Evolution des concentrations en calcium, du pH et de l'alcalinité lorsque 50 mg/L d'oxygène sont consommés pour la biodégradation du toluène. | 142 |
| Figure 4-20 : Présentation du domaine (lignes continues noire), de la grille (lignes continues gris foncé), et de la géométrie de la source de pollution (lignes continues rouge) du modèle du bio-traitement. | 143 |
| Figure 4-21 : Concentrations en BTEX observées et simulées dans les ouvrages P1, P2, P4, et Pz29 (début du traitement à 21 jours), [B] = concentrations en benzène (mg/L), [T] concentrations en toluène (mg/L), [E] concentrations en éthylbenzène (mg/L) et [X] concentrations en xylènes (mg/L). | 147 |
| Figure 4-22 : Concentrations en BTEX observées et simulées dans les ouvrages Pz24, P3 et Pz7 (début du traitement à 21 jours), [B] = concentrations en benzène (mg/L), [T] concentrations en toluène (mg/L), [E] concentrations en éthylbenzène (mg/L) et [X] concentrations en xylènes (mg/L). | 148 |
| Figure 4-23 : Champ de conductivité hydraulique estimé a) lors de la calibration du modèle historique et b) lors de la calibration du modèle de transport réactif (la bande rouge correspond à la barrière hydraulique). | 149 |
| Figure 4-24 : Panache d'oxygène simulé à différents temps depuis le début du traitement, l'échelle de couleurs varie de 0,01 à 1,5 mmol/L d'oxygène soit de 0,16 à 24 mg/L d'O ₂ | 151 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4-25 : Schéma en coupe verticale représentant la discrétisation verticale appliquée sur le modèle 3-D et les différentes positions de la zone source testées. | 152 |
| Figure 4-26 : Résultats de modélisation des différents scénarios de positionnement de la source et d'hétérogénéité du champ de conductivités hydrauliques sur la verticale testés avec le modèle 3-D. | 154 |
| Figure 5-1 : Valeur de la fonction objectif du modèle pour les sets de paramètres générés par la méthode NSMC avant (a) et après (b) la procédure de re-calibration, la ligne en pointillés rouges représente le critère de calibration $\Phi 0' = 0,051$ (NB : l'axe des x est différents sur les deux figures). | 164 |
| Figure 5-2 : Distribution <i>a posteriori</i> du logarithme de la conductivité hydraulique aux points pilotes situés au droit des ouvrages P1, P2, Pz4 et Pz11, obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes <i>a priori</i> | 165 |
| Figure 5-3 : Distribution <i>a posteriori</i> du logarithme de la cinétique de biodégradation en conditions sulfato-réductrices pour le benzène et le toluène obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes <i>a priori</i> | 166 |
| Figure 5-4 : a) Distribution <i>a posteriori</i> du logarithme de la cinétique de dissolution des BTEX obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes <i>a priori</i> . b) Corrélation entre les concentrations en xylènes dans les zones source s1 et s3 et de la cinétique de dissolution des BTEX (méthode NSMC). | 167 |
| Figure 5-5 : Distribution <i>a posteriori</i> du logarithme des concentrations en benzène et xylènes dans les zones source s1 et s3 obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes <i>a priori</i> | 168 |
| Figure 5-6 : Vue en plan de la configuration des procédés de bio-traitement hypothétiques. Le rectangle jaune sur la figure a) représente la barrière perméable. Le trait vert est un le profil de mesure situé en aval direct de la zone source. P_{obs} est un piézomètre de mesure. Les croix bleu représentent les ouvrages d'injection et les croix rouge les ouvrages de pompage. | 170 |
| Figure 5-7 : Fréquence cumulée de la diminution de la quantité de benzène en zone source à la fin de la période de traitement de 5 ans, pour le scénario 1 (figure a) et le scénario 2 (figure b). La ligne en pointillés rouges représente la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial. | 171 |
| Figure 5-8 : Boîte à moustache représentant les concentrations maximales en benzène dans les eaux souterraines le long du profil (situé en aval de la zone source) pour le scénario 1 et le scénario 2, a) 2 ans après le début du traitement et b) 4 ans après l'arrêt du traitement. Les points verts représentent la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial. (NB : l'axe des y est différents sur les deux figures). | 172 |
| Figure 5-9 : Boîte à moustache représentant le temps nécessaire pour obtenir une concentration en benzène dans les eaux souterraines au point $P_{obs} < 1 \mu\text{g/L}$ pour le scénario 1 et le scénario 2. | 173 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-10 : Fréquence cumulée de la concentration en benzène dans les eaux souterraines en P_{obs} 4 ans après l'arrêt du traitement, pour le scénario 1 (figure a) et le scénario 2 (figure b). La ligne en pointillés rouges représente la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial. (NB : l'axe des x est différents sur les deux figures)..... | 173 |
| Figure 6-1 : Stratégie de déplacement d'une particule dans un espace de recherche en deux dimensions. | 182 |
| Figure 6-2 : Algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO)..... | 183 |
| Figure 6-3 : Variation de la fonction objectif en fonction du nombre d'itérations pour différentes configurations de test de l'algorithme PSO (Attention : l'échelle des y est logarithmique). | 187 |
| Figure 6-4 : Algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) appliqué au problème d'optimisation d'un bio-traitement <i>in situ</i> | 190 |
| Figure 6-5 : Localisations de la zone de recherche du positionnement optimal des puits d'injection (en noir), des puits de pompage (en rouge), des puits d'injection <i>a priori</i> (en vert), de la zone source (en bleu), du puits d'observation (en noir) et du profil d'observation (en vert)..... | 192 |
| Figure 6-6 : Concentrations maximales relatives et flux relatif en benzène en fonction du temps, mesurés sur le profil situé en aval direct de la zone source pour le cas de référence. | 193 |
| Figure 6-7 : Variation de la fonction objectif en fonction du nombre d'itérations a) lors de la minimisation de Fm (%), b) lors de la minimisation de FC ($\mu g/L$) et c) lors de la minimisation de FT (j). | 194 |
| Figure 6-8 : a) Masse relative de benzène en zone source, b) concentration maximale en benzène dans les eaux souterraines le long du profil situé à l'aval de la zone source et c) concentration relative en benzène dans les eaux souterraines en P_{obs} en fonction du temps estimées par le modèle lors de l'optimisation du procédé suivant 3 objectifs différents. | 196 |
| Figure 6-9 : Positionnement des puits, débits d'injection et panache d'oxygène à l'issue du processus d'optimisation dans le cas de la minimisation de Fm (a), de la minimisation de FC (b) et de la minimisation de FT (c). Les concentrations en oxygène au jour 700 sont renseignées en $mmol/L$ d'oxygène. | 197 |
| Figure 7-1 : Démarche générale proposée pour intégrer la modélisation comme un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation <i>in situ</i> | 209 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 3-1 : Masse volumique apparente et porosité totale du sol étudié et masse volumique de l'essence. | 58 |
| Tableau 3-2 : Saturations en hydrocarbures estimées à partir des analyses de sols..... | 58 |
| Tableau 3-3 : Masse bactérienne et ratio isotopique (gamme) du carbone relevés sur les BACTRAPs® dont le substrat est composé de toluène enrichi en ¹³ C après une exposition dans les piézomètres Pz2, Pz4, Pz11, Pz29, P2 et P4. | 81 |
| Tableau 3-4 : Masse bactérienne et ratio isotopique (gamme) du carbone relevés sur les BACTRAPs® dont le substrat est composé de benzène enrichi en ¹³ C après une exposition dans les piézomètres Pz2, Pz4, Pz11, Pz29, P2 et P4. | 82 |
| Tableau 3-5 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005). | 84 |
| Tableau 3-6 : Fractions molaires en BTEX des essences selon (a) Odermatt (1994), (b) API Interactive LNAPL Guide (2004) et (c) Atteia (2011). | 85 |
| Tableau 3-7 : Fraction molaire en BTEX de la phase huile déterminée sur cinq échantillons de sols analysés entre septembre 2006 et juin 2012. | 85 |
| Tableau 3-8 : Calcul de la cinétique de dissolution à partir du flux de BTEX émis en Pz2 lors d'un phénomène de battement de nappe entre septembre 2006 et mars 2007. | 87 |
| Tableau 3-9 : Informations a priori sur les paramètres du modèle | 89 |
| Tableau 4-1 : Paramétrisation du modèle de transport réactif du site avant la phase de traitement. | 119 |
| Tableau 4-2 : Saturation en hydrocarbures considérée pour chaque sous zone source, à partir d'une quantité de contaminants de 6,5 m ³ localisée sur une épaisseur de 1,5 m. | 122 |
| Tableau 4-3: Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) à priori renseignées dans le modèle..... | 122 |
| Tableau 4-4 : Bornes inférieures et supérieures des valeurs de cinétiques de biodégradation en conditions sulfato-réductrices..... | 123 |
| Tableau 4-5 : Hydrogéochimie des eaux souterraines basée sur une mesure en Pz8 et considérée comme condition initiale dans le modèle (mol/L, sauf pH & T ° C). | 123 |
| Tableau 4-6 : Résumé des paramètres de transport estimés et de leurs intervalles de confiance à partir de la calibration du modèle..... | 134 |
| Tableau 4-7 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl estimées lors de la calibration du modèle..... | 134 |
| Tableau 4-8 : Coefficient de corrélation entre le coefficient cinétique de transfert de masse k_f et les paramètres dont la corrélation excède 0,8..... | 135 |
| Tableau 4-9 : Cinétiques de biodégradation des BTEX estimées lors de la calibration du modèle. ... | 135 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4-10 : Hydrogéochimie des eaux souterraines mesurée en P2 (mol/L, sauf pH & T ° C). | 142 |
| Tableau 4-11 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) <i>à priori</i> renseignées dans le modèle pour la source s5. | 144 |
| Tableau 4-12 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) estimées lors de la calibration du modèle. | 149 |
| Tableau 4-13 : Coefficient de corrélation entre les concentrations en contaminants en BTEX et les concentrations du composé faiblement soluble dans les zones source s1, s2 et s4 dont la corrélation excède 0,9. | 150 |
| Tableau 4-14 : Cinétiques de biodégradation des BTEX en condition aérobie et cinétiques de dissolution estimées lors de la calibration du modèle. | 150 |
| Tableau 4-15 : Scénarios simulés pour tester différentes hypothèses de fonctionnement à partir du modèle 3-D. | 153 |
| Tableau 5-1 : Nombre de puits et débits de pompage et d'injection appliqués pour les scénarios de traitement 1 et 2. | 170 |
| Tableau 5-2 : Résumé statistique incluant la moyenne et l'écart-type de la réduction de la quantité de benzène en zone source pour les scénarios de traitement 1 et 2. | 171 |
| Tableau 5-3 : Résumé statistique incluant la moyenne et l'écart-type de concentration maximale en benzène le long du profil situé en aval direct de la zone source, 4 ans après l'arrêt du traitement, pour les scénarios de traitement 1 et 2. | 172 |
| Tableau 6-1 : Configuration et initialisation employées pour les différents tests de l'algorithme PSO. | 186 |
| Tableau 6-2 : Résultats des différents tests de l'algorithme PSO. | 186 |
| Tableau 6-3 : Quantité restante de benzène en zone source à la fin de la période de traitement, $massendmass0$, et concentration en benzène dans les eaux souterraines 4 ans après la fin du traitement le long du profil $CendmaxPro$ obtenues pour le cas de référence, la minimisation de Fm et la minimisation de FC | 195 |

Liste des symboles

| | | |
|------------------|--|---------------------------------|
| A | concentration d'un accepteur d'électron | $[\text{ML}^{-3}]$ |
| \bar{c} | vecteur des observations générées par le modèle | |
| $\overline{c^*}$ | vecteurs des observations expérimentales | |
| c_1 | coefficient d'accélération cognitif | |
| c_2 | coefficient d'accélération social | |
| C | concentration du composé dans la phase aqueuse | $[\text{ML}^{-3}]$ |
| C_{eq} | concentration à l'équilibre du composé dans la phase aqueuse | $[\text{ML}^{-3}]$ |
| C_0 | concentration initiale du composé dans la phase aqueuse | $[\text{ML}^{-3}]$ |
| C_{lim} | Concentration limite du composé dans la phase aqueuse | |
| C_t | concentration totale dans les sols par unité de poids brut de sol | $[\text{MM}^{-1}]$ |
| d | dimension de l'espace de recherche | |
| d_m | coefficient de diffusion moléculaire | $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ |
| \bar{D} | tenseur de dispersion hydrodynamique | $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ |
| $\overline{D'}$ | tenseur de dispersion | $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ |
| D_{min} | distance minimale entre 2 puits | |
| D'_L | coefficient de dispersion longitudinal | $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ |
| D'_T | coefficient de dispersion transversal | $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ |
| \bar{e} | vecteur des observations de régularisation | |
| F | fonction objectif d'efficacité du traitement | |
| \bar{g} | gradient de la fonction objectif | |
| I | matrice identité | |
| I_t | nombre d'évaluation de la fonction objectif | |
| J | matrice Jacobienne | |
| \vec{J}_c | flux convectif de soluté | $[\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}]$ |
| J_d | flux diffusif | $[\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}]$ |
| \vec{J}_D | flux dispersif | $[\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}]$ |
| J_β | flux massique de transfert de masse à l'interface NAPL/phase aqueuse | $[\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}]$ |
| K | conductivité hydraulique | $[\text{LT}^{-1}]$ |
| k | constante de dégradation d'ordre 1 | $[\text{T}^{-1}]$ |
| k_0 | constante de dégradation d'ordre 0 | $[\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}]$ |

| | | |
|-----------------------|---|---------------------|
| $k_{1/2}$ | constante de demi-saturation [ML ⁻³] | |
| k_f | coefficient cinétique de transfert de masse | [T ⁻¹] |
| l_j | limite inférieure de l'espace de recherche à la dimension j | |
| L | distance d'observation | [L] |
| m | nombre d'observations du modèle | |
| $mass_0$ | masse de contaminant initiale | |
| $mass_{end}$ | masse de contaminant en fin de traitement | |
| n | nombre de paramètres du modèle | |
| N | nombre de mesures | |
| N_p | nombre de particules | |
| N_{st} | nombre de set de paramètres stochastiques | |
| N_w | nombre de puits | |
| \bar{p} | vecteur de paramètres du modèle | |
| $\overline{p^{ns}}$ | vecteur de paramètres générés par la méthode NSMC | |
| $\overline{p_r}$ | vecteur de paramètres réels | |
| $\overline{p^{rand}}$ | vecteur de paramètres stochastiques | |
| $\overline{p^*}$ | vecteur de paramètres calibrés | |
| Q | matrice des pondérations des observations du modèle | |
| $Q_{n,inj}$ | débit d'injection du puits n | |
| Q_{pump} | débit de pompage | |
| r_1 | nombres aléatoires tirés uniformément dans [0,1] | |
| r_2 | nombres aléatoires tirés uniformément dans [0,1] | |
| r | vecteur des résidus du modèle | |
| R | matrice des relations de régularisation | |
| S | matrice d'ajustement | |
| SE | erreur standard | |
| $t_{1/2}$ | temps de demi-vie | [T] |
| T | temps nécessaire pour atteindre une concentration | [T] |
| \mathcal{T} | loi de Student | |
| \bar{u} | vecteur de modification des paramètres | |
| u_j | limite supérieure de l'espace de recherche à la dimension j | |
| u | vitesse moyenne de pore | [LT ⁻¹] |
| $v_i(t)$ | vitesse de la particule i à l'itération t | |
| $v_i^c(t)$ | vitesse cognitive de la particule i à l'itération t | |

| | | |
|-----------------|--|-------------------|
| $v_i^s(t)$ | vitesse sociale de la particule i à l'itération t | |
| V | matrice de vecteurs propres | |
| V_{max} | vitesse maximale de la réaction | $[ML^{-3}T^{-1}]$ |
| w | coefficient inertie | |
| x_i | fraction molaire du composé i dans le mélange | $[-]$ |
| $x_i(t)$ | position de la particule i à l'itération t | |
| x_i^{pbest} | meilleure position de la particule i | |
| x_j^{gbest} | meilleure position globale des particules à la dimension j | |
| x_j^{lbest} | meilleure position locale des particules à la dimension j | |
| x_{max} | taille de l'espace de recherche de la particule | |
| X | matrice représentant les actions du modèle | |
| X_b | concentration des bactéries | $[ML^{-3}]$ |
| X_n | localisation en x d'un puits n | |
| Y | taux de production de biomasse | $[MM^{-1}]$ |
| Y_n | localisation en y d'un puits n | |
| Z | matrice du carré des poids de régularisation | |
| α | paramètre de « Marquardt » | |
| α_L | dispersivité longitudinale | $[L]$ |
| α_T | dispersivité transversale | $[L]$ |
| β | indice de la phase organique | |
| ε_m | erreur de mesure | |
| ε_p | facteur d'erreur d'estimation des paramètres | |
| γ | facteur multiplicatif | |
| λ | paramètre de « Marquardt lambda » | |
| Φ | fonction objectif pondérée au sens des moindres carrés | |
| Φ_r | fonction objectif de régularisation | |
| Φ_t | fonction objectif globale | |
| Φ' | fonction objectif cible | |
| Φ'_0 | fonction objectif cible de re-calibration | |
| Φ'_{min} | fonction objectif atteinte lors du processus de calibration | |
| ρ_o | masse volumique de la phase organique | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_s | masse volumique apparente du sol | $[ML^{-3}]$ |
| σ | écart-type | |
| θ_β | teneur volumique en phase organique | $[-]$ |
| θ_w | teneur volumique en eau | $[-]$ |

| | | |
|---------------|--|-------------------|
| μ | facteur du poids de régularisation | |
| μ_b | taux de croissance spécifique de la biomasse | $[\text{T}^{-1}]$ |
| μ_{max} | taux maximal de croissance spécifique | $[\text{T}^{-1}]$ |
| \mathcal{U} | matrice de vecteurs propres | |
| Λ | matrice de valeurs propres | |
| ω_c | porosité efficace | $[-]$ |
| ω_t | porosité totale | $[-]$ |

Chapitre 1 Introduction

Contexte

Les composés organiques tels que les produits pétroliers sont des contaminants répandus dans les sols et les eaux souterraines (Barker et al., 1987; Barry et al., 2002; Chapelle, 1999). Au cours des trois dernières décennies, un large éventail de méthodes a été développé pour éliminer les polluants organiques dans les eaux souterraines. Ces méthodes reposent, en partie, sur des techniques physiques (injection d'air, filtration, adsorption, thermique) (Bass et al., 2000; Benner et al., 2002; Fan et al., 2013; Keely, 1996; Yang et al., 2005), des techniques chimiques (oxydation chimique) (Kang and Hua, 2005; Liang et al., 2008; Tsitonaki et al., 2010) et des processus biologiques (bio-rémediation *in situ*, bioréacteur, phytoremédiation) (Chapelle, 1999; Compennolle et al., 2012; Declercq et al., 2012; Megharaj et al., 2011).

Parmi ces différentes techniques de traitement, les procédés de traitement biologique *in situ* offrent de nombreux avantages en termes de coûts (faible consommation énergétique, infrastructures limitées...), d'empreinte environnementale et de mise en œuvre (faible emprise au sol, sécurité...) (Farhadian et al., 2008; Hyman and Dupont, 2001; Zou et al., 2009). De nombreux cas de nappes d'eau souterraine polluées, notamment par des hydrocarbures, ont déjà été traitées par ces méthodes (Chen et al., 2010; Höhener et al., 1998; Hunkeler et al., 1999).

Cependant, et comme pour la plupart des techniques *in situ*, le retour d'expérience montre que l'efficacité de ces procédés est fortement liée à leurs conditions de mise en œuvre dans le contexte spécifique d'un site, et au dimensionnement qui précède cette mise en œuvre. Par ailleurs, le suivi et le contrôle des différents processus sont complexes, et leur optimisation constitue un élément clé de la démarche. D'autres difficultés sont également rapportées lors de la réception des travaux : prise de décision de l'arrêt du traitement, démonstration de l'atteinte des objectifs de réhabilitation, estimation des concentrations résiduelles.

Par conséquent, bien que prometteuses (et efficaces), les techniques biologiques de traitement *in situ* font encore l'objet de réticences vis-à-vis de leur utilisation, car elles sont (au moins dans l'esprit de certains donneurs d'ordres) encore insuffisamment maîtrisées en terme de dimensionnement, de monitoring et de démonstration (*a priori et a posteriori*) de leurs performances, ce qui limite leur champ d'utilisation.

Cadre de l'étude et problématique

C'est dans ce contexte, que le BRGM et l'ENSEGID, avec le soutien de TOTAL et SERPOL ont décidé de s'associer, avec comme objectif de voir comment il était possible d'utiliser la modélisation comme outil, pas seulement dans des études de faisabilité ou dimensionnement en amont d'une opération de dépollution, mais aussi pour permettre une meilleure maîtrise et une optimisation des procédés de traitement biologique *in situ* pendant leur mise en œuvre, jusqu'à l'achèvement des opérations de dépollution.

De nombreux codes numériques existent pour modéliser les processus élémentaires d'écoulement et de transport des eaux souterraines (convection, dispersion, diffusion et adsorption), parmi lesquels MODFLOW (Harbaugh et al., 2000) et MT3DMS (Harbaugh, 2005; Zheng and Wang, 1999a). Par ailleurs, ces dernières années des codes ont été développés afin de coupler la géochimie et le transport des contaminants ; certains de ces codes permettent également de prendre en compte la dissolution des phases organiques : PHT3D (Prommer et al., 2001), MIN3P (Mayer et al., 2002),

PHAST (Parkhurst et al.), UTCHEM (Delshad et al., 2000). Si les potentialités des modèles sont certaines, leur usage opérationnel comme outil d'aide à la décision reste encore très limité. La difficulté liée à la mise en œuvre opérationnelle des outils de modélisation provient principalement (Kitanidis, 2015) (i) des contraintes techniques et financières limitant le degré de caractérisation des sites, (ii) du manque d'outils de calage et d'analyse des incertitudes performants et adaptés à la complexité des modèles, et (iii) du manque de formation des utilisateurs. Cependant au cours des vingt dernières années, on observe de la part de la communauté scientifique des hydrogéologues un intérêt croissant pour la question du calage et de l'analyse des incertitudes des modèles (Refsgaard et al., 2012).

Si ces méthodes sont de plus en plus appliquées pour la modélisation hydrogéologique à l'échelle du site, leur utilisation dans un modèle de transport réactif reste encore limitée. Les principales raisons sont liées à la complexité des modèles par rapport aux modèles hydrodynamiques, aux temps de calculs importants que nécessite l'application de ces méthodes, et la quantité insuffisante ou la mauvaise qualité des données, qui ne permet pas d'appliquer avec fiabilité les méthodes.

L'optimisation de certaines techniques de dépollution a déjà été proposée dans la littérature internationale. Il s'agit principalement de travaux effectués sur les techniques de pompage-traitement, l'optimisation portant sur la disposition des puits de pompage et de réinjection ainsi que leurs débits, afin de minimiser les coûts de traitement (Huang and Mayer, 1997; Matott et al., 2006; Y. Yang et al., 2013; Zheng and Wang, 1999b). Il s'agit de travaux d'optimisation mathématique, dérivés des techniques développées pour l'utilisation de champs captants, et qui n'intègrent pas les paramètres chimiques et biologiques.

Objectifs de la thèse

L'objectif principal de la thèse est de proposer des outils permettant d'utiliser la modélisation pour faciliter l'optimisation et le suivi de procédés de traitement biologique *in situ* tout au long du processus qui conduit du choix d'une technique de remédiation *in situ* à la réception des travaux, en passant par l'optimisation du dispositif en fonctionnement.

La méthodologie employée pour répondre à cette question est la suivante :

- Dans un premier temps le travail a consisté à développer une méthode pertinente pour la construction et le calage d'un modèle de transport réactif à l'échelle du site.
- Afin d'évaluer le niveau de confiance des réponses du modèle, nous nous sommes intéressés à une approche capable de compléter les résultats déterministes, en quantifiant les incertitudes paramétriques du modèle développé. L'analyse des incertitudes prédictives des réponses du modèle a ensuite été utilisée pour constituer un outil d'aide à la décision.
- Par la suite, un outil et une démarche permettant l'optimisation des procédés de traitement ont été élaborés afin de fournir un outil d'aide décisionnelle pour la conception et le réglage du traitement.
- Enfin les outils proposés seront analysés dans le cadre de la démarche globale de mise en place et de suivi d'un traitement, afin de proposer une démarche de modélisation adaptée aux situations réelles.

Le travail de thèse porte sur le développement de méthodes et d'outils permettant d'utiliser la modélisation dans une démarche de gestion (au sens des textes de 2007) d'un site contaminé par des hydrocarbures pétroliers traité par biodégradation *in situ*. Les différentes étapes d'un traitement ont

été considérées de façon à identifier les outils et méthodes pertinentes à chaque phase du projet et sont présentées Figure 1-1. Cette démarche repose sur une progression à travers une série d'étapes, qui s'inscrivent à la fois en amont et tout au long d'un projet de traitement d'un site par biodégradation *in situ*.

La démarche est scindée en cinq étapes pour lesquelles la modélisation peut être utilisée indépendamment, à savoir :

- Choix de la technique.
- Dimensionnement du procédé.
- Suivi du procédé.
- Prédiction et justification de l'arrêt du traitement.
- Arrêt de la surveillance.

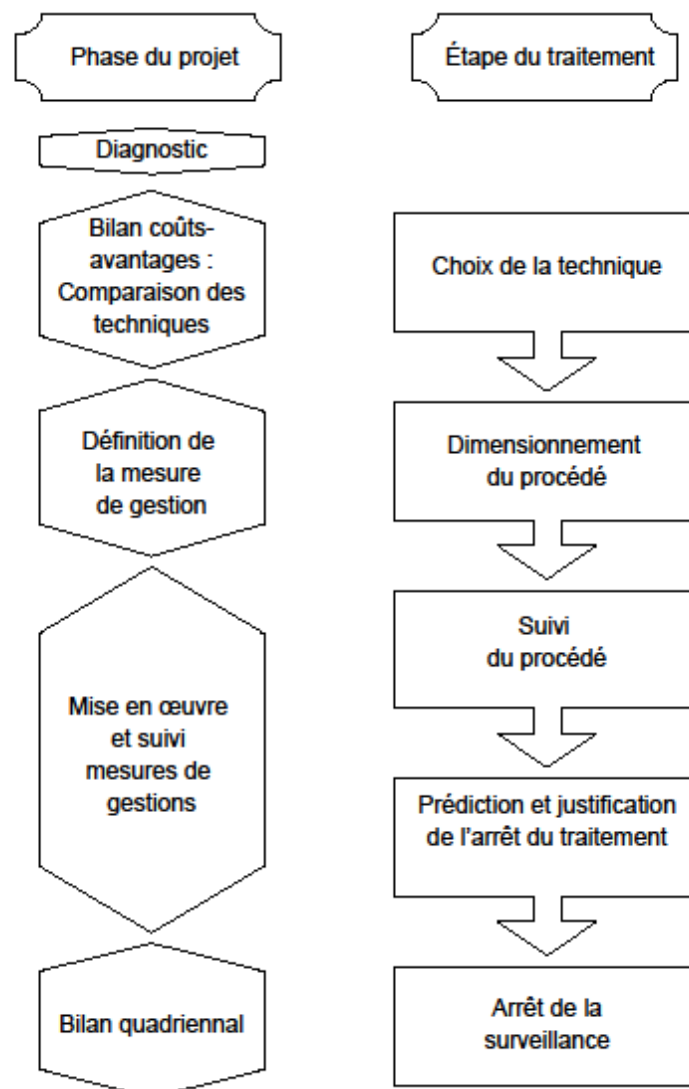


Figure 1-1 : Démarche générale permettant d'intégrer la modélisation comme un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation *in situ*.

Les méthodes et les outils proposés ont été testés sur un site réel. Ce dernier a été suivi du diagnostic environnemental jusqu'à l'arrêt du traitement, en passant par la conception du procédé de

traitement mis en œuvre, tout au long des trois années de thèse. L'intérêt de l'application sur site réel étant de tester si les outils et méthodes proposés sont applicables et adaptée aux situations réelles.

Structure du document

Suite à cette introduction, le présent travail est organisé comme suit :

Le deuxième chapitre de ce mémoire présente les concepts généraux permettant d'appréhender la modélisation d'un traitement biologique *in situ* des hydrocarbures pétroliers.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les caractéristiques du site, les diagnostics environnementaux réalisés avant la mise en place du traitement, la stratégie de dépollution mise en œuvre, et le suivi du traitement.

Le chapitre 4 présente une description détaillée de la méthodologie employée pour la construction et la calibration du modèle. Cette méthodologie est ensuite appliquée à la mise en œuvre du modèle historique du site étudié (avant la phase de traitement) et du modèle de traitement.

Le chapitre 5 expose l'outil d'analyse de l'incertitude prédictive utilisé dans ce travail de thèse. Une méthodologie permettant de discriminer les scénarios de traitement à partir de cet outil est ensuite appliquée sur le site étudié.

Le chapitre 6 est consacré à la présentation de l'outil d'optimisation des procédés de traitement développé. Cet outil est testé sur le site d'étude dans le but d'évaluer ses performances, et de discuter des modalités de son emploi dans le cadre de bio-traitement *in situ*.

Dans le dernier chapitre, nous présentons une synthèse des principales conclusions, dans laquelle nous intégrons les outils développés dans la démarche générale, présentée Figure 1-1. Pour finir, les perspectives de recherche ouvertes par ce travail sont présentées.

Chapitre 2 Contexte général

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les concepts généraux permettant d'appréhender la modélisation du traitement biologique *in situ* des hydrocarbures pétroliers dans les milieux souterrains. Il se décompose en quatre volets :

- Une présentation des caractéristiques générales des hydrocarbures pétroliers et de leur comportement dans l'environnement.
- Une description des différents procédés de traitements biologiques *in situ* des hydrocarbures pétroliers.
- Un descriptif des équations mathématiques qui permettent de modéliser les processus physiques étudiés dans ce travail.
- Une discussion étayant les approches permettant d'utiliser la modélisation numérique comme un outil de gestion.

La justification des concepts abordés dans cette partie repose en partie sur le cadre technique et réglementaire dans lequel s'inscrit le développement de la méthodologie de simulation et d'optimisation des procédés de traitement biologique *in situ* des hydrocarbures pétroliers.

2.1 Les hydrocarbures pétroliers dans les sols et les aquifères

2.1.1 Caractéristiques des hydrocarbures pétroliers

Le terme « hydrocarbures pétroliers » désigne les nombreuses molécules composées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène (Bocard, 2006). Les structures moléculaires des hydrocarbures peuvent être divisées en plusieurs familles, compte tenu de la tétravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogène :

- Les hydrocarbures aliphatiques.
- Les hydrocarbures naphténiques.
- Les hydrocarbures aromatiques.

Une des principales sources d'hydrocarbures dans l'environnement est le pétrole brut (Lefebvre, 1978). Il est constitué d'un mélange complexe de plusieurs centaines de milliers de molécules différentes, principalement des hydrocarbures, mais également de petites quantités de composés hétéroatomiques incluant du soufre, de l'oxygène et de l'azote et des éléments métalliques en état de traces (Bocard, 2006; Lefebvre, 1978). La mise en œuvre de procédés physiques de séparation permet d'obtenir des composés ou des mélanges caractérisés par leur température d'ébullition. Ainsi le pétrole brut peut-être transformé en divers produits pétroliers raffinés. Les produits concernés par notre étude correspondent à une coupe pétrolière de type « essence », et comprennent entre 4 et 10 atomes de carbones.

Les essences contiennent environ 230 composés différents appartenant principalement à 5 classes d'hydrocarbures : les aromatiques, les isoalcane, les n-alcane, les cycloalcane et les alcène (Marchal et al., 2003). Dans la composition de l'essence, les aromatiques sont majoritaires et représentent environ 50% de la teneur totale en hydrocarbures (Marchal et al., 2003). Ils sont constitués principalement par les hydrocarbures aromatiques mono-aromatiques, regroupés sous l'acronyme BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes). A titre d'exemple, la composition moyenne d'une essence commerciale étudiée par Marchal et al., 2003 est indiquée Figure 2-1.

L'essence contient aussi des composés oxygénés (des éthers ou des alcools) qui permettent d'améliorer la qualité de la combustion. Les additifs les plus couramment utilisés sont le MéthylTerButylEther (MTBE), l'EthylTerButylEther (ETBE) et l'éthanol (Cofrier et al., 2013). La proportion de ces composés oxygénés dans les essences, varie suivant l'époque et le type d'essence considéré, entre 5 et 20 % en volume (Cofrier et al., 2013).

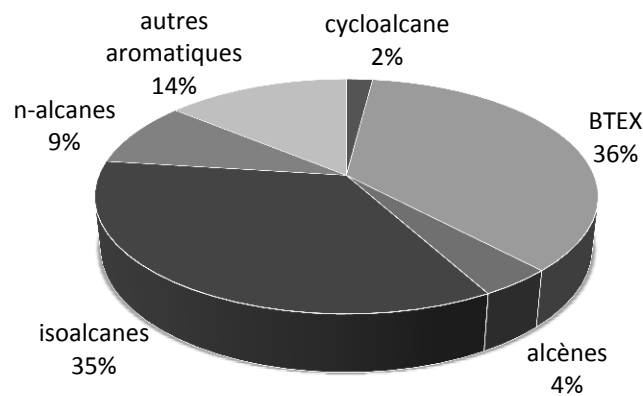


Figure 2-1 : Composition moyenne d'une essence commerciale.

2.1.2 Comportement des hydrocarbures pétroliers dans les milieux souterrains

Lors d'un déversement accidentel d'hydrocarbures pétroliers dans le milieu souterrain, la phase huileuse migre verticalement sous l'effet de la gravité dans la zone non saturée (Côme, 1996; Lemièrre et al., 2001; Wiedemeier et al., 1999). Au cours du déplacement, les formations poreuses traversées sont imprégnées à une concentration au moins égale à la saturation résiduelle en huile, grandeur qui représente le rapport entre le volume de fluide immobile (piégé par capillarité) et le volume des vides (Hunt et al., 1988). Dans le cas où la quantité de produit est supérieure à la capacité de rétention du sol, on assiste à la formation d'une phase continue, non miscible à l'eau, dénommée par la suite, « phase liquide non aqueuse » (NAPL) (Wiedemeier et al., 1999). Le volume de produit non retenu dans la zone non-saturée peut atteindre la nappe, et dans ce cas une lentille se formera au niveau de la frange capillaire eau¹ (Colin, 2000). Sous l'effet de ses propres gradients de pression la lentille aura tendance à migrer en suivant la géométrie de la surface piézométrique, et exercera sur la nappe une action qui en déprimera légèrement la surface (Côme, 1996; Lemièrre et al., 2001). L'épaisseur de la phase NAPL et les caractéristiques du milieu vont conditionner la mobilité de cette phase.

Les variations du niveau de la nappe conduisent à un déplacement vertical de la lentille de polluant (Colin, 2000; Côme, 1996; Fried et al., 1979; Hunt et al., 1988; Wiedemeier et al., 1999). Ces mouvements verticaux entraînent le piégeage par capillarité de la pollution dans les pores, ce qui conduit à une augmentation de l'étendue verticale de la pollution et à une diminution de volume de la phase huile mobile.

¹ Zone saturée, ou quasi-saturée, au-dessus de la surface libre d'une nappe souterraines et en continuité avec elle, dans laquelle la pression de l'eau est inférieure à la pression atmosphérique (Marsily, 1981).

Aux processus de migration de la phase liquide non aqueuse induits par les forces de gravité, de capillarité et de viscosité, sont associés des mécanismes de transferts de masse d'un réservoir à un autre (Colin, 2000; Wiedmeier et al., 1999) :

- De la phase huile vers la phase aqueuse : la dissolution.
- De la phase huile et/ou de la phase dissoute vers la phase gazeuse : la volatilisation.
- De la phase dissoute vers la phase solide : la sorption.

Les hydrocarbures pétroliers en phase dissoute peuvent subir des mécanismes de transport (convection et dispersion) et des mécanismes de diminution de masse, à savoir principalement la biodégradation naturelle (Lemière et al., 2001).

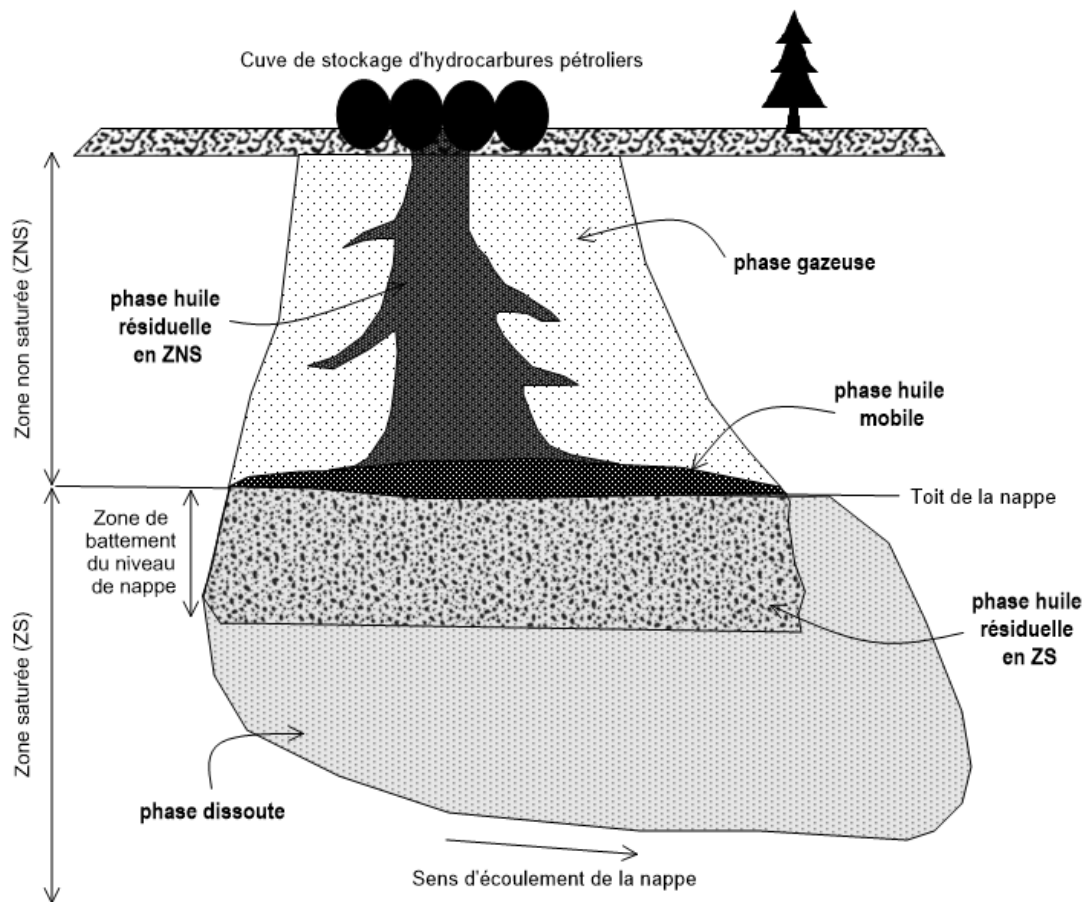


Figure 2-2 : Propagation des hydrocarbures pétroliers dans les sols et les aquifères (d'après Côme, 1996).

2.1.3 Mécanisme de biodégradation des hydrocarbures pétroliers

2.1.3.1 Généralités

Un composé est dit biodégradable lorsqu'il est transformé en un autre composé par l'action de micro-organismes (Carey et al., 2000). Dans les aquifères contaminés par des composés organiques tel que les hydrocarbures pétroliers, la biodégradation entraîne la perte de masse significative des contaminants (Chapelle, 1999; Wiedemeier et al., 1999). D'un point de vue chimique, la biodégradation est une réaction d'oxydo-réduction catalysée par les micro-organismes naturellement présents dans les sols et les eaux souterraines (Wiedmeier et al., 1999). Ces derniers vont utiliser les composés organiques disponibles comme source de carbone et d'énergie utiles pour

la croissance cellulaire, en facilitant le transfert d'électrons entre les donneurs et les accepteurs (Wiedmeier et al., 1999). En résultera une oxydation du donneur d'électrons (en général la matière organique, et notamment les hydrocarbures pétroliers) et une réduction de l'accepteur d'électrons (composés oxydés tels que l'oxygène, les nitrates, les sulfates...). Dans ce cas, le processus en jeu est le métabolisme direct, qui se caractérise par le fait que les composés organiques sont utilisés directement par la population bactérienne pour produire de l'énergie (Colombano et al., 2010; Nex, 2004; Wiedemeier et al., 1999). Par opposition, le cométabolisme est illustré par le fait que le contaminant est dégradé par une enzyme produite « fortuitement » par un micro-organisme, sans que celui n'en retire de bénéfice (Nex, 2004; Wiedemeier et al., 1999). En ce qui concerne la biodégradation des hydrocarbures pétroliers, le principal mécanisme rencontré est le métabolisme direct (Wiedmeier et al., 1999). Cependant Solano-Serena et al. (2001) ont montré, à partir d'expériences menées en laboratoire, que la dégradation par cométabolisme de l'éthylbenzène, des cyclohexanes et de certains isoalcanes est possible. De même, Littlejohns and Daugulis (2008) ont montré que le o-xylène était dégradé en présence des autres BTEX.

Certains facteurs influencent l'activité de biodégradation de la microflore : le pH, la température, l'humidité, la concentration en substrats, les interactions entre substrats, la disponibilité en nutriments (phosphates, nitrates...), la disponibilité des accepteurs d'électrons, la croissance et le déclin des micro-organismes (Boopathy R., 2000; Farhadian et al., 2008; Megharaj et al., 2011). Les conditions locales sont donc très influentes sur la biodégradabilité des contaminants.

2.1.3.2 Aspect thermodynamique de la biodégradation

La dégradation des hydrocarbures résulte d'un changement de l'état d'oxydoréduction du carbone (Atteia, 2011). Les bactéries stockent l'énergie libérée par les réactions d'oxydoréduction sous forme d'ATP² (Jakobsen et al., 1998). Les micro-organismes catalysent les réactions qui produisent de l'énergie, ce qui signifie, d'un point de vue thermodynamique, que l'énergie libre de la réaction ΔG° doit être négative (Atteia and Franceschi, 2001; Wiedemeier et al., 1999). Ainsi les bactéries utilisent les accepteurs d'électrons suivant leur disponibilité en suivant une progression thermodynamique favorable (du plus énergétique au moins énergétique) présentée sur la Figure 2-3.

L'oxydation des hydrocarbures pétroliers est le plus favorable en présence d'O₂ car c'est la réaction qui fournit le plus d'énergie aux microorganismes (Stumm and Morgan, 1996). Dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures, l'oxygène est consommé rapidement, ce qui entraîne la mise en place de conditions anaérobies (Atteia, 2011; Saada et al., 2013; Wiedmeier et al., 1999). En absence d'oxygène, le rôle d'accepteur d'électrons dans la dégradation des hydrocarbures est successivement porté par les nitrates, le manganèse IV, le fer III, les sulfates et le dioxyde de carbone (Vroblecky and Chapelle, 1994; Wiedemeier et al., 1999).

Les changements géochimiques induits par la biodégradation des hydrocarbures pétroliers, entraînent une répartition des zones rédox dans l'espace occupé par le panache d'hydrocarbures dissous dans les aquifères (Vroblecky and Chapelle, 1994; Wiedemeier et al., 1999). Une conceptualisation idéale de cette distribution est présentée Figure 2-4.

² Adénosine triphosphate (ATP) : Principale molécule de transport et de stockage de l'énergie dans les cellules des organismes vivants.

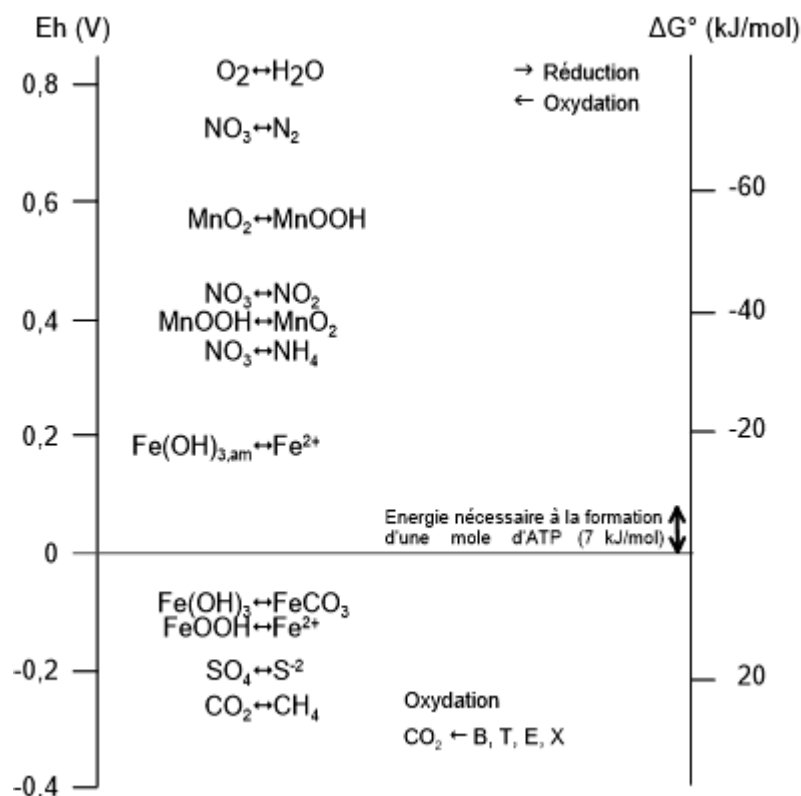


Figure 2-3 : Potentiel redox des demi-couples impliqués lors de la dégradation des hydrocarbures pétroliers ; L'échelle des potentiels redox Eh (V) est donnée pour un pH de 7 et une PCO₂ de 10⁻² atm (d'après Atteia and Franceschi, 2001).

Sur site réel, les différentes zones rédox évoluent avec le temps et dans l'espace (Vroblesky and Chapelle, 1994). L'hétérogénéité des sédiments et l'évolution de la composition de la nappe induite par le processus de recharge (ré-aération et variation de la surface piézométrique) conduisent à des schémas complexes de réactions biogéochimiques (Vroblesky and Chapelle, 1994). Ceci complique nettement l'identification des zones rédox.

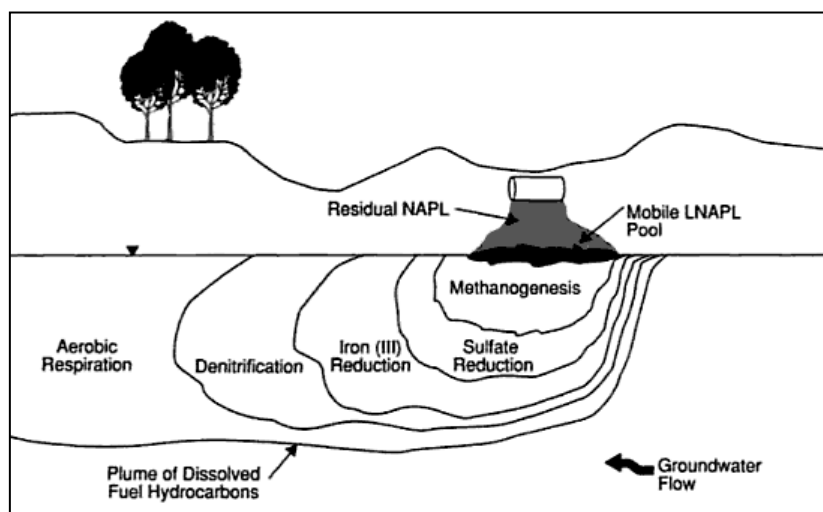


Figure 2-4 : Conceptualisation des zones d'accepteurs d'électrons en condition naturelle dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures pétroliers (Wiedemeier et al., 1999).

2.1.3.3 Biodégradabilité des différentes familles d'hydrocarbures pétroliers

Une coupe pétrolière de type essence est composée de plusieurs centaines de molécules différentes. Les microorganismes dégradent les différents hydrocarbures selon un ordre préférentiel. Dans un mélange complexe d'hydrocarbures ce sont d'abord les alcanes et les aromatiques de poids moléculaires peu élevés qui sont dégradés, puis les isoalcanes et les cycloalcanes (Bocard, 2006). De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbones de la molécule est important, plus la biodégradabilité du composé est faible. A nombre d'atomes de carbone égal, un hydrocarbure présentant des ramifications ou cyclisations sera moins biodégradable qu'un hydrocarbure linéaire (Bocard, 2006; Colombano et al., 2012).

La biodégradation des hydrocarbures saturés (n-alcanes, isoalcanes et cycloalcanes) et des alcènes au sein du mélange essence est peu étudiée dans la littérature (Bocard, 2006; Nex, 2004). Solano-Serena et al. (2001) ont mené une expérience en laboratoire sur la biodégradation des composés de l'essence par différentes cultures microbiennes en présence d'oxygène et de nutriment en excès. Cette étude montre que d'une manière générale, les BTEX (sauf l'o-xylène) et les n-alcanes sont dégradés rapidement, que la dégradation des isoalcanes démarre après celles des n-alcanes, et qu'après 1 mois certains d'entre eux ne sont pas complètement métabolisés.

Compte tenu de leurs solubilité, mobilité et toxicité, élevées de nombreuses études très détaillées ont été menées depuis les années 60 sur la biodégradabilité des hydrocarbures mono-aromatiques (BTEX) en condition aérobie et anaérobie.

En condition aérobie, les BTEX sont facilement dégradés (Atteia and Franceschi, 2001; Borden et al., 1997; Wiedemeier et al., 1999). Sur une étude réalisée en colonne Kelly et al. (1996) ont calculé des cinétiques de biodégradation en condition aérobie de 1,32 mmol/L/h pour le benzène, 1,42 mmol/L/h pour le toluène et de 0,833 mmol/L/h pour les xylènes. Cela correspond à des demi-vies de quelques heures à une journée.

En condition de terrain influencé, Landmeyer and Bradley (2003) rapportent des demi-vies de 38,5 jours pour le benzène, et de 36,5 jours pour le toluène lors d'ajout de MgO_2 .

En situation de biodégradation dynamisée par injection d'air dans la nappe, Chen et al., (2010) ont observé que le toluène est le plus rapidement dégradé ($t_{1/2}$ = 53 jours) suivi par les m,p-xylènes ($t_{1/2}$ = 57 jours), l'éthylbenzène ($t_{1/2}$ = 78 jours), le o-xylène ($t_{1/2}$ = 91 jours) et le benzène ($t_{1/2}$ = 96 jours). Nakhla (2003), en procédant à l'injection de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à l'échelle du pilote, observe une dégradation rapide des BTEX, avec des demi-vies de 0,8 à 2,3 jours pour le benzène, de 1 à 3 jours pour le toluène et de 1,1 à 3,3 jours pour le o-xylène.

D'une manière générale, les taux de dégradation aérobie sont plus élevés pour les BTEX que ceux relevés en conditions anaérobies (Atteia and Guillot, 2007). En condition de biodégradation naturelle anaérobie, le toluène est facilement dégradé, les xylènes et l'éthylbenzène plus difficilement, et le benzène est le composé le plus récalcitrant à la biodégradation (Atteia and Franceschi, 2001).

Dans une étude de biodégradation dynamisée par ajout de nitrates, Schreiber and Bahr (2002) n'observent pas de dégradation du benzène et de l'o-xylène, seul les TEX se dégradent, avec des temps de demi-vies de 9,5 à 33 jours pour le toluène, de 9 à 26,5 jours pour l'éthylbenzène et de 17 à 58 jours pour les m,p-xylènes.

En revanche, en conditions ferro-réductrice et sulfato-réductrice dynamisées, plusieurs études montrent que le benzène, comme les TEX sont biodégradables (Farhadian et al., 2008; Weiner et al., 1998). Sublette et al. (2006) rapportent une dégradation des BTEX lors d'injection de sulfates dans un aquifère contaminé par de l'essence, avec des temps de demi-vies compris entre 210 et 346 jours pour le benzène, 178 et 97 jours pour le toluène, 533 et 770 jours pour l'éthylbenzène et 231 et 495 jours pour les xylènes.

2.1.3.4 Biodégradabilité de la phase organique

La littérature recense peu d'études concernant la biodégradation de la phase non-aqueuse (phase huile) des hydrocarbures pétroliers. Les études sur la biodégradation des hydrocarbures pétroliers en phase huile partent du postulat que la biodégradation des contaminants n'est pas seulement relative au couplage dissolution de l'hydrocarbure résiduel/biodégradation de l'hydrocarbure dissous, mais aussi à la biodégradation directe de la phase huile résiduelle présente sous forme de gouttelettes (Côme, 1996; Seagren et al., 2002, 1994). Cette hypothèse de fonctionnement provient de l'observation, dans certains cas, de taux de biodégradation des hydrocarbures pétroliers dissous supérieurs à la vitesse de dissolution du composé de la phase non-aqueuse (phase huile) vers la phase aqueuse (Seagren et al., 2002). Côme (1996) observe sur des tests en colonne la capacité de la biomasse bactérienne à consommer les hydrocarbures sous forme de gouttelettes (phase huile). Il a réalisé des tests de sensibilité sur des modèles numériques qui montrent qu'un processus actif de biodégradation de l'hydrocarbure dissous n'engendre pas d'augmentation sensible du transfert de masse entre la phase huile et la phase dissoute. (Seagren et al., 2002) concluent l'inverse à partir de leurs travaux, en constatant que dans certains cas où les concentrations en contaminants ne sont pas toxiques pour les bactéries, l'activité bactérienne accélère les cinétiques de dissolution en augmentant le gradient de concentration à l'interface phase non-aqueuse/phase dissoute. En outre, Wiedemeier et al. (1999) considèrent que dans la mesure où les conditions de biodégradation sont plus favorables pour les composés en phase dissoute, les phénomènes de biodégradation de la phase non-aqueuse peuvent être négligés pour des périodes de temps relativement courtes (inférieur à des dizaines voire des centaines d'années).

Les études concernant la biodégradation de la phase huile des hydrocarbures pétroliers en phase non-aqueuse étant peu nombreuses, nous considérons dans notre étude que les bactéries dégradent les hydrocarbures dissous, et que la fraction en phase huileuse est transférée en phase aqueuse par un phénomène de dissolution cinétique qui peut être accélérée par le déplacement de l'équilibre fraction en phase huileuse/phase aqueuse induit par la biodégradation dynamisée. Dans la mesure où les travaux des différents auteurs montrant que la biodégradation affecte principalement la phase dissoute, cette simplification ne doit pas affecter significativement les conclusions des travaux présentés ici.

2.2 Les traitements biologiques *in situ*

Dans ce travail nous nous intéressons aux différents procédés de traitement de la zone saturée par biodégradation *in situ* dynamisée. Par conséquent nous ne présenterons pas la technique du bioventing qui consiste à stimuler la biodégradation dans la zone non saturée par apport d'oxygène (Dupont, 1993).

2.2.1 Les différents design des bio-traitements

Les processus de stimulation de la biodégradation *in situ* reposent sur l'injection d'accepteurs d'électrons et de nutriments pour stimuler la croissance microbienne et améliorer la vitesse de biodégradation d'un contaminant organique (Colombano et al., 2010; Hyman and Dupont, 2001;

Kitanidis and McCarty, 2012). Le défi technique réside dans la nécessité d'injecter les accepteurs d'électrons et les nutriments dans les sols et/ou dans la nappe de manière à ce qu'ils soient dispersés dans l'ensemble de la zone contaminée (Chapelle, 1999; Nakhla, 2003).

2.2.1.1 Les moyens matériels

Un système de traitement de nappe par biodégradation *in situ*, fonctionne généralement sur le principe d'une boucle, avec un pompage des eaux souterraines, qui sont extraites à l'aide d'un ou plusieurs puits, traitées si nécessaire, et ensuite amendées avec des accepteurs d'électrons, des nutriments, voire d'autres constituants (bactéries exogènes, solution pour tamponner le pH ...) avant d'être réinjectées en amont ou au niveau de la zone source (US EPA, 1995).

Comme illustrée Figure 2-5 et Figure 2-6, la réinjection se fait soit à partir de puits d'injections, soit par une tranchée d'infiltration. Dans des terrains peu perméables, les eaux traitées peuvent aussi être réinjectées à travers une barrière perméable.

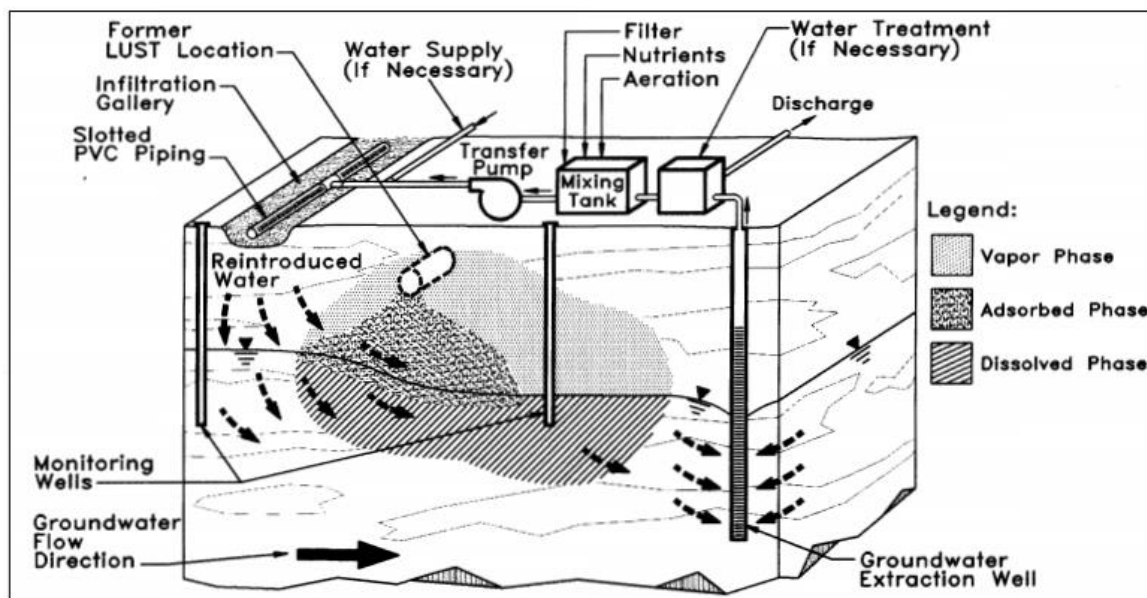


Figure 2-5 : Schéma d'un système de traitement typique des eaux souterraines par biodégradation *in situ* utilisant une galerie d'infiltration (US EPA, 1995).

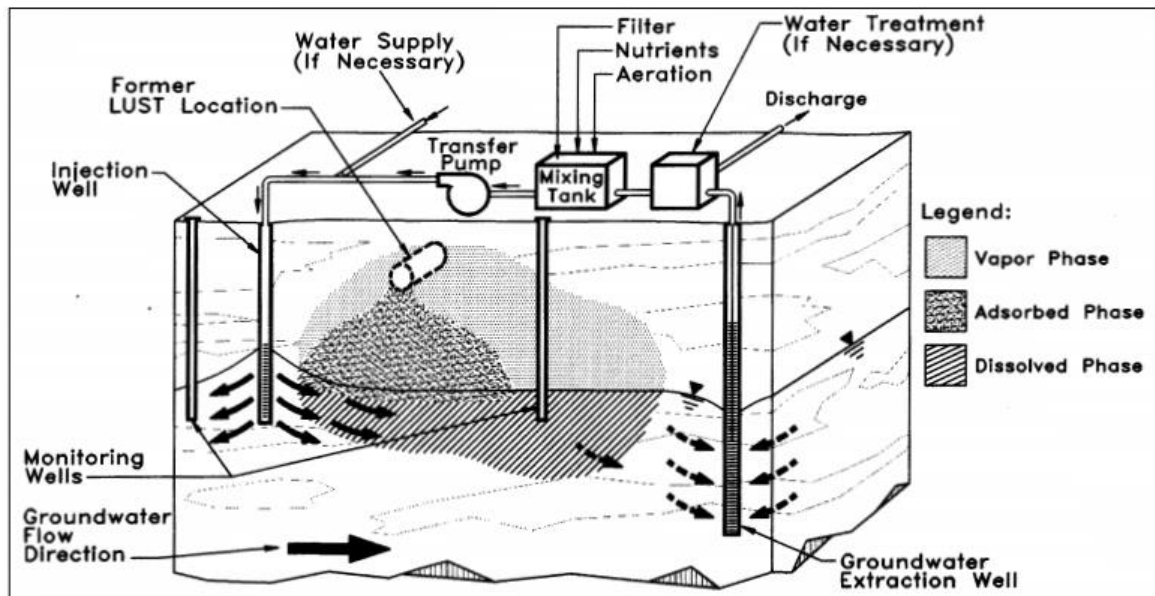


Figure 2-6 : Schéma d'un système de traitement typique des eaux souterraines par biodégradation *in situ* utilisant des puits d'injection (US EPA, 1995).

Les systèmes de biodégradation *in situ* sont typiquement composés (Colombano et al., 2010; US EPA, 1995) :

- De puits d'extraction.
- De puits d'injection ou de tranchées d'infiltration.
- D'un système de filtration des eaux pour prévenir la formation de biofilms et de précipités qui peuvent entraîner le colmatage des puits d'injection ou des galeries.
- D'un système de traitement des eaux souterraines extraites.
- D'un mode d'élimination ou de réutilisation des eaux souterraines traitées.
- D'un système de stockage/production/mélange de nutriments.
- D'un système de stockage/production/mélange d'accepteurs d'électrons.
- De puits de contrôle.

2.2.1.2 Les variantes

Des variantes au système classique présenté ci-dessus, peuvent être apportées par l'utilisation de types d'accepteurs d'électrons différents et/ou des systèmes d'injection/extraction alternatifs.

Les accepteurs d'électrons

Les bio-traitements *in situ* peuvent être réalisés en dégradation aérobie et anaérobie. En dégradation aérobie, l'oxygène peut être apporté sous forme gazeuse par injection d'air comprimé, ou sous forme de liquide par ajout d'oxygène pur (Fan et al., 2013; Johnston et al., 1998; Leeson et al., 2002), (peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)), ou encore sous forme solide (ORC (oxygen release compound) de type peroxyde de magnésium (MgO_2)). En biodégradation anaérobie, les accepteurs d'électrons les plus largement utilisés sont les nitrates, le fer et les sulfates (Farhadian et al., 2008).

Les systèmes d'injection-extraction

Les différents systèmes d'injection rencontrés sont (Kitanidis and McCarty, 2012; US EPA, 1995) :

- La tranchée d'infiltration.
- La barrière perméable réactive³.
- Les puits d'injection.

Les systèmes de bio-traitement *in situ* peuvent inclure un système d'injection couplé ou non à un système de recirculation. Dans ce cas, il est nécessaire de mettre en place un système de traitement des eaux en amont de l'amendement en accepteur d'électrons.

Dans un système sans recirculation, l'accepteur d'électrons est soit injecté sous forme solide directement dans le système d'injection (cas des ORC), soit mélangé avec des eaux propres avant d'être injecté.

Le schéma présenté Figure 2-7 synthétise l'ensemble des différentes possibilités de traitement biologique *in situ* des eaux souterraines.

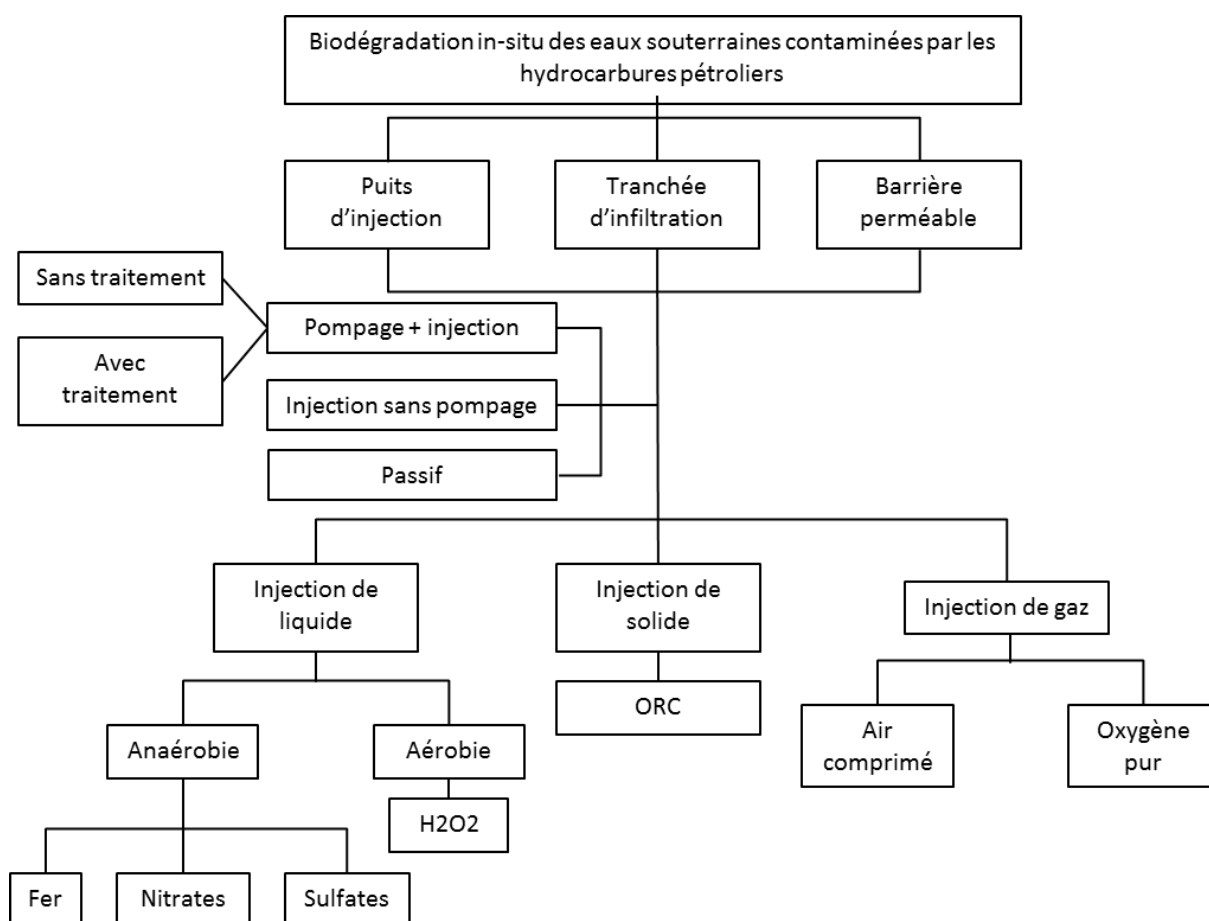


Figure 2-7 : Représentation schématique des différents procédés de traitements biologiques *in situ* des eaux souterraines.

³ La barrière perméable réactive est généralement une technique « passive » qui consiste à remplir une tranchée continue dans le sol de matière réactive. Toutefois l'injection de réactif peut aussi être réalisée dans une barrière réactive.

2.2.2 Limites rencontrées dans les bio-traitements

Les principaux facteurs affectant l'efficacité des bio-remédiations *in situ* des hydrocarbures pétroliers sont présentés ci-après.

2.2.2.1 Procédé biologique anaérobie vs aérobie

Le choix de l'accepteur d'électrons est déterminé en fonction de données techniques (limite de transfert) et de données réglementaires (limites réglementaires des concentrations dans les eaux souterraines), qui vont donc contraindre le procédé de traitement (aérobie ou anaérobie). Selon ces critères, Farhadian et al. (2008) stipulent que les concentrations maximales en accepteurs d'électrons qui peuvent être ajoutées dans les aquifères contaminés pour l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène⁴, les nitrates, les sulfates et le fer sont respectivement de 9-10, 100-200, 80-100, 100-250 et 1 mg/L.

La biodégradation en voie aérobie montre une meilleure efficacité dans le traitement des eaux souterraines polluées par des hydrocarbures pétroliers notamment pour les composés mono-aromatiques tel que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (US EPA, 1995). La faible solubilité de l'oxygène dans l'eau limite son taux de transfert (Hyman and Dupont, 2001), ce qui pénalise l'injection d'oxygène sous forme d'air comprimé dans la nappe. La dissolution de l'oxygène dans l'eau est en effet régie par des lois physiques, et dépend de la pression atmosphérique, de la pression de vapeur saturante, de la température de l'eau, et de la salinité. Dans une eau souterraine à 12°C en contact avec l'atmosphère (contenant environ 20% d'O₂) la quantité d'oxygène dissous est d'environ 10,6 mg/L (Tchobanoglous and Schroeder, 1985). La solubilité dans l'eau de l'oxygène gazeux pur (à 12°C et à une pression de 1 bar) est d'environ 43 mg/L (Geng and Duan, 2010; Huling et al., 1990). Par conséquent, l'utilisation d'oxygène pur, permet de multiplier par cinq la quantité d'oxygène introduite (Hyman and Dupont, 2001). Les ORC libèrent lentement l'oxygène dans l'aquifère par diffusion et dispersion. Ces systèmes passifs, ont l'avantage de créer des conditions rémanentes ne nécessitant pas de maintenance autre que leurs remplacements périodiques (Borden et al., 1997; Colombano et al., 2010).

Les procédés anaérobies utilisant les nitrates et les sulfates ont pour avantage de permettre une meilleure disponibilité des accepteurs d'électrons, car ils sont plus solubles dans l'eau que l'oxygène (Cunningham et al., 2001). En revanche, le Fer(III) est peu soluble dans l'eau, ce qui limite fortement son utilisation comme accepteur d'électrons (Cunningham et al., 2001).

2.2.2.2 Facteurs liés à l'activité microbienne

A partir d'une certaine quantité de bactéries, la biomasse critique est atteinte et des métabolismes secondaires sont induits, comme par exemple la formation de biofilm, qui peut être à l'origine du colmatage des puits d'injection (Boopathy R., 2000). L'ajout d'oxygène sous forme d'air comprimé, d'oxygène pur et d'ORC au niveau des points d'injection a tendance à favoriser le développement de biofilm (Colombano et al., 2010; Hyman and Dupont, 2001).

L'enrichissement et la croissance des populations microbiennes capables de dégrader les contaminants dans les conditions rédox favorisées par le traitement permettent d'augmenter les cinétiques de dégradation (El-Naas et al., 2014). Landmeyer and Bradley (2003) ont montré que les

⁴ Les propriétés du peroxyde d'hydrogène sont traitées dans le paragraphe suivant.

conditions microbiologiques existantes sur un site constituent un facteur déterminant pour assurer l'efficacité d'un traitement.

2.2.2.3 Facteurs environnementaux

La croissance microbienne nécessite la présence de macro-nutriments de type azote et phosphore (N:P) ainsi que de micro-nutriments (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , S^{2-}) (Farhadian et al., 2008). La quantité de nutriments et le ratio carbone, azote, phosphore (C:N:P) affectent le taux de biodégradation des contaminants et aussi la composition de la communauté microbienne (Megharaj et al., 2011). Le ratio C:N:P généralement le plus favorable au développement de l'activité microbienne varie entre 100:10:1 et 100:1:0,5 (US EPA, 1995).

Le pH et la température peuvent influencer l'activité microbienne (Farhadian et al., 2008; Megharaj et al., 2011). Le pH optimum se situe entre 6 et 8 et un pH à 5, 9 ou 10 peut complètement inhiber l'activité de certaines populations bactériennes (El-Naas et al., 2014; US EPA, 1995). Cependant, quelques études montrent que la biodégradation peut être performante à des pH acides (jusqu'à 3,5) (El-Naas et al., 2014; US EPA, 1995). Les températures en dessous de 10 °C et au-dessus de 45 °C diminuent l'activité microbienne des hydrocarbures pétroliers (US EPA, 1995).

Le fond géochimique des eaux souterraines peut avoir un impact sur l'efficacité du traitement. L'oxygène ajouté dans les aquifères peut réagir avec le fer et le manganèse, notamment pour former des précipités insolubles (US EPA, 1995). Eckert and Appelo (2002) observent que les nitrates et les sulfates injectés pour dynamiser la biodégradation ont aussi tendance à réagir préférentiellement avec le fer présent dans les eaux. Ces phénomènes ont pour conséquence de réduire la quantité d'accepteurs d'électrons disponible pour la biodégradation et entraîne le colmatage des puits (Borden et al., 1997; Colombano et al., 2010; Hyman and Dupont, 2001; Schreiber and Bahr, 2002). Lorsque la quantité de fer dissous dans les eaux est supérieure à 20 mg/L, les traitements par biodégradation *in situ* des eaux souterraines ne sont pas recommandés (US EPA, 1995).

2.2.2.4 Facteurs relatifs au(x) substrat(s)

L'épuisement des substrats préférentiels, à savoir les contaminants, peut entraîner une diminution de la biodégradation. Lorsque les quantités de contaminant deviennent trop faibles, les bactéries peuvent être amenées à dégrader d'autres substrats plus abondants, ou alors la population bactérienne peut diminuer (Boopathy R., 2000). *A contrario*, à des concentrations trop importantes, les contaminants peuvent être toxiques pour les bactéries. Des concentrations supérieures à 150 mg/L pour le benzène et 200 mg/L pour le toluène peuvent diminuer l'efficacité de l'activité microbienne (El-Naas et al., 2014).

Des interactions entre substrats peuvent inhiber, ou au contraire favoriser, la dégradation d'un composé ou de plusieurs composés (El-Naas et al., 2014). Plusieurs études citée par El-Naas et al. (2014) mettent en avant ce phénomène lors de la dégradation des BTEX. Cependant il apparaît qu'une grande variété d'interactions, spécifiques à la population bactérienne considérée, peuvent se produire.

La biodisponibilité d'un polluant pour la dégradation microbienne résulte d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, tels que la sorption et la désorption, la diffusion et la dissolution (Boopathy R., 2000). Le mécanisme de dissolution est un facteur prépondérant dans la limitation de la disponibilité des contaminants pour leur biodégradation dans la phase dissoute, et détermine le

temps nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation d'un site (Boopathy R., 2000). Aussi comme le précise Semple et al. (2003), dans le cas d'une pollution âgée, la sorption irréversible de la contamination sur la matière organique ou dans les micropores du sol réduit la biodisponibilité des contaminants organiques et limite la biodégradation d'une partie de la pollution.

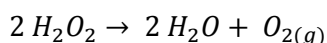
2.2.2.5 Limitations du transfert de masse

La distribution spatiale des accepteurs d'électrons et leur mélange avec le panache de contaminants est dépendante de leur solubilité et des phénomènes de diffusion existants au sein du milieu poreux. La conductivité hydraulique, qui est une mesure de la capacité de l'eau à se déplacer à travers le milieu aquifère, contrôle la vitesse et la répartition des accepteurs d'électrons et des nutriments délivrés aux bactéries pour dynamiser la biodégradation (US EPA, 1995). Les hétérogénéités du champ de conductivité peuvent conduire à des écoulements préférentiels du fluide de traitement, et ainsi empêcher le traitement des zones les moins accessibles. Globalement, pour des sites avec des conductivités inférieures à 10^{-6} m/s les traitements par biodégradation *in situ* ne sont pas recommandés.

2.2.3 Spécificité du peroxyde d'hydrogène

Les bio-traitements mis en place sur les sites étudiés dans le cadre de cette étude consistent à mettre les microorganismes indigènes dans les conditions favorables à la biodégradation par apport d'oxygène sous forme de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un liquide bleu pâle, sirupeux, et nettement plus dense que l'eau ($d=1.44$ à $25^\circ C$). Il a pour formule chimique H_2O_2 . La solution aqueuse est appelée couramment eau oxygénée.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est instable dans l'eau et se dismute en O_2 et H_2O selon la formule suivante (Huling et al., 1990; Tusseau-Vuillemin et al., 2002):



A température ordinaire, et en l'absence de catalyseur, cette réaction est extrêmement lente et pratiquement stoppée en milieu acide. Les hydroperoxydases (ou catalases) sont connus pour catalyser la conversion du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène (Huling et al., 1990; Pardieck et al., 1992; Tusseau-Vuillemin et al., 2002; Watts et al., 1999). Ces enzymes sont présentes dans la plupart des cellules bactériennes des populations microbiennes des eaux souterraines (Huling et al., 1990). La stœchiométrie de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène montre que la production de 1 mg d' O_2 nécessite la transformation de 2,125 mg de H_2O_2 (soit 47,1 % en masse d'une molécule de peroxyde d'hydrogène) en oxygène pur.

Dans les aquifères, la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène est d'environ 4 heures (Côme, 1996; US EPA, 1995). Dans les milieux peu perméables, la vitesse de la nappe est trop lente pour que l' H_2O_2 atteigne la zone contaminée avant sa totale décomposition (Hyman and Dupont, 2001). La décomposition trop rapide du peroxyde d'hydrogène provoque la sursaturation de l'eau en oxygène, qui a donc tendance à dégazer (US EPA, 1995). Cela peut entraîner le piégeage des bulles d'air dans le milieu poreux qui aura pour conséquence de diminuer la circulation des fluides et la perte d'oxygène disponible pour la biodégradation dans la zone non saturée (Pardieck et al., 1992). (Huling et al., 1990) ont montré qu'en colonne, environ 30 % de l'oxygène injecté en zone saturée sous forme de peroxyde, est dégazé. Selon eux, il est vraisemblable que cette proportion soit plus élevée sur le terrain. Par ailleurs, l'étude menée par Fry et al. (1996) indique que les processus de

piégeage de phase gaz (O_2 gazeux) dans le milieu poreux lors du dégazage et lors de la fluctuation du niveau de la nappe peuvent entraîner un facteur de retard de déplacement du panache d'oxygène dissous de l'ordre de 2,6.

A de fortes concentrations, le peroxyde d'hydrogène inhibe la croissance bactérienne et par conséquent la biotransformation des polluants (Hyman and Dupont, 2001; Pardieck et al., 1992). Les concentrations en H_2O_2 d'inhibition de l'activité bactérienne varient, dans la littérature scientifique, entre 10 et 1 000 mg/L (Côme, 1996; Huling et al., 1990; Pardieck et al., 1992). Pour adapter les bactéries à de fortes concentrations en H_2O_2 , il est possible d'augmenter graduellement dans le temps les quantités d' H_2O_2 injectées, et de procéder à des injections périodiques (Huling et al., 1990; Pardieck et al., 1992). En outre, cette propriété, a pour avantage d'empêcher le développement de biofilm et de ce fait le colmatage des systèmes d'injection.

Par ailleurs, l'addition de peroxyde d'hydrogène peut entraîner la précipitation d'oxydes (fer, manganèse...) et par la même provoquer le colmatage du milieu et réduire les quantités d'oxygène disponibles pour la biodégradation (Huling et al., 1990; Watts et al., 1999).

2.2.4 Conclusion

Chapelle (1999) indique qu'empiriquement le succès des procédés de traitement biologique *in situ* dépend en grande partie de la connaissance et de l'utilisation des caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère étudié, et donc de l'efficacité avec laquelle les accepteurs d'électrons et les nutriments peuvent être distribués jusqu'au panache de contaminants. Par conséquent, la bonne connaissance et la maîtrise des conditions hydrodynamiques et des phénomènes pouvant les altérer pendant le traitement (précipitation d'oxydes, développement de biofilm) sont des conditions essentielles au bon fonctionnement d'un bio-traitement *in situ*.

2.3 Modèle mathématique de transport réactif des hydrocarbures pétroliers

Le cadre de ce travail se limite à l'étude du traitement d'une contamination par des hydrocarbures pétroliers présente sous forme d'une phase huile résiduelle immobile et d'une phase dissoute en solution aqueuse. Les mécanismes fondamentaux associés, et dont les expressions mathématiques sont présentées dans ce chapitre, sont :

- Le transport non réactif des composés en phase dissoute (convectif et dispersif).
- Le transfert de masse de la phase huile vers la phase aqueuse (dissolution).
- Les processus liés à la biodégradation des contaminants en phase dissoute stimulée par le traitement.

Les mécanismes de sorption et de volatilisation des hydrocarbures pétroliers, qui jouent un rôle moindre sur le devenir des contaminants en situation de biodégradation dynamisée, ne sont pas présentés dans ce chapitre.

2.3.1 Transport d'un soluté en milieu poreux

Les trois processus principaux qui gouvernent l'évolution d'un élément conservatif dans un fluide en mouvement caractérisé à chaque instant par son champ de vitesse de Darcy sont la convection, la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire (Marsily, 1981).

2.3.1.1 La convection

Le transport convectif représente l'entraînement du soluté par le fluide mobile. Le flux de soluté ϕ_c au travers d'une surface unitaire perpendiculaire au sens de l'écoulement est décrit par :

$$\vec{J}_c = \theta_w C \vec{u} \quad (2.1)$$

où J_c est le flux convectif de soluté [$ML^{-2}T^{-1}$], C est la concentration en élément dissous [ML^{-3}] et u est la vitesse moyenne de pore [LT^{-1}] et θ_w est la teneur volumique en eau [-]. L'équation de transport par advection pure dans un milieu monodimensionnel est la suivante :

$$\frac{\partial \theta_w C}{\partial t} = -\theta_w \vec{u} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

2.3.1.2 La dispersion cinématique

La dispersion cinématique est due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux induit par deux phénomènes (i) le caractère parabolique du profil de vitesse dans un capillaire et (ii) l'hétérogénéité du cheminement du fluide autour des grains. Les phénomènes de dispersion peuvent être décrits mathématiquement par une loi de Fick, avec une forme tensorielle pour le coefficient de dispersion afin de rendre compte du caractère anisotrope du phénomène :

$$\vec{J}_D = -\theta_w \overline{\overline{D'}} \overrightarrow{grad} C \quad (2.3)$$

où J_D est le flux dispersif [$ML^{-2}T^{-1}$] et $\overline{\overline{D'}}$ est le tenseur de dispersion [L^2T^{-1}].

La dispersion cinématique est proportionnelle à la valeur du module de la vitesse de Darcy $|U|$ (Marsily, 1981). Les coefficients de dispersion s'expriment alors selon la relation :

$$\begin{aligned} D'_L &= \alpha_L |u| \\ D'_T &= \alpha_T |u| \end{aligned} \quad (2.4)$$

où D'_L est le coefficient de dispersion longitudinal [L^2T^{-1}], D'_T est le coefficient de dispersion transversal dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement [L^2T^{-1}], α_L et α_T représente la dispersivité, respectivement longitudinale et transversale [L].

2.3.1.3 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire, qui se traduit par la migration des particules des zones les plus concentrées vers les zones moins concentrées. Le flux massique induit par ce phénomène est décrit par une loi de Fick :

$$\vec{J}_d = -\theta_w d_m \overrightarrow{grad} C \quad (2.5)$$

où J_d est le flux diffusif [$ML^{-2}T^{-1}$] et d_m est le coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux [L^2T^{-1}].

2.3.1.4 La dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, il est possible d'associer la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique et ainsi adopter une forme plus générale du tenseur de dispersion hydrodynamique $\overline{\overline{D}}$, regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique :

$$\begin{aligned} D_L &= d_m + \alpha_L |u| \\ D_T &= d_m + \alpha_T |u| \end{aligned} \quad (2.6)$$

La variation de la concentration dans le temps et l'espace imputable à la dispersion hydrodynamique dans un milieu poreux s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \theta_w C}{\partial t} \right)_{disp} = \text{div} (\theta_w \bar{D} \overrightarrow{\text{grad} C}) \quad (2.7)$$

2.3.1.5 L'équation de transport

L'équation de transport, communément appelée l'équation d'advection-dispersion, d'élément en solution, basée sur la conservation de la matière, s'exprime selon la relation suivante (Zheng and Wang, 1999a) :

$$\frac{\partial (\theta_w C)}{\partial t} = \text{div} (\theta_w \bar{D} \overrightarrow{\text{grad} C} - \theta_w C \vec{u}) \quad (2.8)$$

2.3.2 La dissolution

2.3.2.1 Modèles à l'équilibre et modèles cinétiques

Le mécanisme de dissolution entraîne le transfert de composés de la phase non-aqueuse (phase huile) vers la phase aqueuse. C'est le mécanisme principal de contamination de la nappe par apport continu de contaminants dissous, et ce tant que perdure la présence de phase organique dans les sols.

La limite de solubilité d'une phase organique en équilibre avec la phase aqueuse représente une limite supérieure de la concentration des contaminants en phase aqueuse. L'hypothèse de l'équilibre local considère que la concentration en contaminants dissous dans les eaux, qui traverse un milieu contenant des amas piégés de NAPL, est égale à la concentration d'équilibre thermodynamique du composé dans l'eau. Dans ce cas, la concentration macroscopique du NAPL dans l'eau est égale à la concentration d'équilibre C_{eq} :

$$C = C_{eq} \quad (2.9)$$

où C est la concentration du composé dans la phase aqueuse [ML^{-3}] et C_{eq} est la concentration à l'équilibre du composé dans la phase aqueuse [ML^{-3}]. Toutefois, les observations de terrain indiquent que les concentrations de contaminants dans les eaux souterraines sont inférieures à leurs valeurs d'équilibres correspondantes (Mayer and Miller, 1996). En général, à l'échelle du pore (échelle microscopique), à l'interface entre l'eau de la nappe en écoulement et la NAPL, l'hypothèse de l'équilibre local est respectée. A l'échelle de Darcy (échelle macroscopique), l'hypothèse de l'équilibre local n'étant plus respectée, certains auteurs ont développé des modèles mathématiques pour décrire le transfert de masse (Fried et al., 1979; Imhoff et al., 1994; Miller et al., 1990; Pfannkuch, 1984; Powers et al., 1991).

Les modèles cinétiques de transfert de masse sont en général décrits selon une équation de la forme (Powers et al., 1994) :

$$J_\beta = k_f (C_{eq} - C) \quad (2.10)$$

où J_β est le flux massique de transfert de masse à l'interface NAPL/phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$], et k_f est le coefficient cinétique de transfert de masse [T^{-1}].

Dans le cas d'un mélange multi-composés, la concentration en chaque composé dans l'eau souterraine peut être décrit par la loi de Raoult, qui stipule que la concentration à l'équilibre d'un composé dans l'eau, C_{eq} , est proportionnelle à la solubilité du composé pur dans l'eau et à sa fraction molaire dans le mélange, tel que :

$$C_{eq_i} = x_i S_i \quad (2.11)$$

où, x_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange [-], C_{eq_i} est la concentration à l'équilibre du composé i dans l'eau [ML^{-3}] et S_i est la solubilité du composé pur dans l'eau [ML^{-3}].

Le non-respect de l'équilibre local à l'échelle macroscopique suggère la présence de processus physiques et/ou chimiques qui limitent le transfert de masse entre la NAPL piégée et l'eau souterraine en écoulement. Plusieurs éléments permettent de comprendre cette limitation de transfert :

- Hétérogénéité du milieu poreux : Les hétérogénéités du milieu poreux peuvent constituer un facteur prépondérant dans la migration des phases aqueuse et organique (Mayer and Miller, 1996). Powers et al. (1994) montrent que la distribution du NAPL dans un milieu poreux est dépendante de la taille et de la distribution des grains. Plusieurs études montrent que la distribution du NAPL résiduel, à l'échelle du pore, a un impact sur le taux de transfert de masse (Miller et al., 1990; Powers et al., 1994). Selon Powers et al. (1998) ce phénomène provient d'un possible contournement des écoulements dans les zones contaminées (moins perméables) par la phase organique. La distribution de NAPL résiduel a aussi des conséquences sur l'aire interfaciale, qui représente le rapport entre l'aire de surface des amas de NAPL sur leur volume. Des expériences ont montré que les zones où de larges amas de NAPL sont piégés, sont des zones où l'aire interfaciale est faible (Powers et al., 1994). La diminution du taux d'échange de masse à l'interface entre NAPL et eau lors de la dissolution du NAPL peut être due à une diminution de l'aire interfaciale (Hunt et al., 1988; Powers et al., 1994). Cependant pour Quintard and Whitaker (1994), le coefficient d'échange de masse ne peut pas s'exprimer comme une fonction simple de l'aire interfaciale.
- Hétérogénéité des saturations en NAPL à l'échelle macroscopique : La répartition spatiale des amas de NAPL dans la zone source a un effet sur le transfert de masse. Plus le flux d'eau traversant la zone source rentre en contact avec des amas de NAPL, plus le transfert de masse se rapprochera de l'équilibre local (Côme et al., 2007a).
- Saturations en NAPL : le taux limité de transfert de masse se produit préférentiellement à très basses saturations de NAPL, lorsque la distance entre les amas de NAPL augmente (Miller et al., 1990; Radilla, 1997).
- Vitesse de circulation de l'eau : La vitesse de circulation de l'eau souterraine a une conséquence sur le transfert de masse (Mayer and Miller, 1996; Powers et al., 1994). Miller et al. (1990) ont observé, dans leur expérience en colonne sur milieu homogène, que le coefficient de transfert de masse diminue avec l'augmentation de la vitesse de la phase aqueuse.

Comme le souligne Brusseau et al. (2002), les conditions affectant le non-équilibre local du transfert de masse entre la NAPL résiduelle et la phase aqueuse sont dépendantes de l'échelle d'observation.

2.3.2.2 Estimation des coefficients de transfert de masse

Le coefficient de transfert de masse k_f est une représentation simplifiée de mécanismes complexes tels que la diffusion moléculaire à l'interface phase NAPL/phase aqueuse et la convection, mais aussi de l'évolution dynamique de la phase NAPL due à la dissolution (Côme et al., 2005). L'estimation du coefficient de transfert de masse est proposée dans la littérature, soit à partir de modèles phénoménologiques basés sur des résultats d'expérience (Imhoff et al., 1994; Miller et al., 1990; Pfannkuch, 1984; Powers et al., 1994), soit à l'aide de développements théoriques (Ahmadi et al., 2001; Quintard and Whitaker, 1994). Ces coefficients sont représentés sous la forme de corrélations variées, faisant intervenir les nombres adimensionnels de Reynolds (transport convectif/viscosité), de Schmidt (viscosité/diffusion), de Péclet (transport convectif/diffusion) et de Sherwood (transfert de masse/diffusion).

La majorité de ces corrélations fait intervenir le nombre de Reynolds comme paramètre traduisant l'influence de la vitesse, et elles ne prennent pas en compte le régime diffusif à bas nombre de Reynolds. Selon Quintard and Whitaker (1994) et Radilla (1997), le nombre de Péclet est mieux adapté pour la description du transfert de masse, étant donné que les écoulements des eaux souterraines sont lents. Radilla (1997) a montré dans une série d'expériences que le coefficient de transfert de masse était très dépendant de la saturation en NAPL qui évolue lors du processus de dissolution. Par conséquent l'évolution de la saturation en NAPL est prise en compte dans certaines corrélations (Powers et al., 1994; Radilla, 1997).

En conclusion, la modélisation du processus de dissolution s'exprime, soit par un modèle d'équilibre local, soit par un modèle de non-équilibre local. Dans le cas de situation de non-équilibre local, il est possible de simuler directement le transfert de masse soit en représentant, à l'aide d'un maillage adapté, les hétérogénéités responsables à l'échelle de Darcy des situations de non-équilibre local, soit à l'aide d'un modèle de non-équilibre local proposé dans la littérature (Brusseau et al., 2002).

2.3.3 Principe et expression des cinétiques de dégradation

La connaissance des cinétiques des réactions de biodégradation est nécessaire pour prédire le devenir des polluants organiques et pour la conception et le dimensionnement des procédés de traitements (Kelly et al., 1996). La biodégradation est contrôlée par la cinétique des réactions d'oxydo-réduction et influencée par un certain nombre de paramètres, tels que la concentration en substrat, le pH, la température, la concentration en éléments nutritifs et leur disponibilité, la concentration en accepteurs d'électrons et la présence de sources de carbone concurrentes. Différents modèles de cinétiques permettent de décrire mathématiquement la vitesse des réactions de biodégradation, et donc de les intégrer aux modèles analytiques ou numériques en transport de polluants dans les nappes souterraines. Battersby (1990), indique que les cinétiques de biodégradation ont été décrites par une grande variété d'expressions mathématiques, de plus en plus complexes afin de tenir compte des nombreuses variables qui peuvent influencer le taux de biodégradation des composés organiques dans les eaux souterraines. Une présentation des principaux modèles cinétiques utilisés, leurs avantages et leurs inconvénients sera réalisée sur la base de son travail.

2.3.3.1 Cinétique d'ordre 0

La cinétique de réaction selon le modèle d'ordre 0 est constante et indépendante de la concentration en réactifs :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_0 \quad (2.12)$$

$$\text{soit } C = C_0 - k_0 \cdot t$$

où C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], C_0 est la concentration initiale du composé considéré, t représente le temps [T] et k_0 est la constante de dégradation d'ordre 0 [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$].

Cette loi de cinétique s'applique quand les concentrations en substrat sont suffisamment importantes pour saturer le système d'adsorption des bactéries, et que la population bactérienne est élevée (Mangeret, 2009; Nex, 2004). Dans ce cas la disparition du substrat est linéaire.

2.3.3.2 Cinétique d'ordre 1

Si l'on considère la biodégradation comme une réaction de 1^{er} ordre, alors la vitesse de réaction varie en fonction de la concentration en réactifs :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k C \quad (2.13)$$

$$\text{soit } C = C_0 e^{-k \cdot t}$$

où C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], C_0 est la concentration initiale du composé considéré, t est le temps [T] et k est la constante de dégradation d'ordre 1 [T^{-1}]. Il est possible de définir le temps de demi-vie, défini comme celui au bout duquel la moitié de la concentration de départ a disparu :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2.14)$$

La loi cinétique du premier ordre est fréquemment utilisée dans l'évaluation du potentiel de biodégradation des contaminants dans les eaux souterraines (Bauer et al., 2006; Bekins et al., 1998). Cependant, pour les faibles concentrations en polluants, l'extrapolation du premier ordre sous-estime le potentiel de biotransformation, alors que l'extrapolation pour de fortes concentrations peut grossièrement surestimer le taux de biodégradation (Bekins et al., 1998). La loi de cinétique du premier ordre ne devrait pas être utilisée si la concentration en benzène est supérieure à 1 mg/L ou que la somme en BTX dépasse 5 mg/L (Bekins et al., 1998; Cozzarelli et al., 2010). Les cinétiques du premier ordre sont également peu adaptées dans des environnements où la biomasse ou d'autres composés influencent la dégradation des composés considérés (Nex, 2004). Dans le processus de biodégradation des BTEX, où l'influence de nombreux autres composés tel que les accepteurs d'électrons est un fait, l'utilisation d'une cinétique du premier ordre ne permet pas de représenter des phénomènes tels que le cométabolisme, la limitation de la dégradation, ou la compétition entre les accepteurs d'électrons. Ce modèle ne prend également pas en compte la quantité des micro-organismes responsables de la dégradation, et paraît inapproprié dans le cas où la population microbienne est activement croissante ou décroissante (Chapelle et al., 1996).

2.3.3.3 Cinétique de croissance de Monod

Les cinétiques de Monod (1949) permettent de décrire la croissance microbienne résultant de l'utilisation d'un substrat limitant la croissance (Bekins et al., 1998; Mangeret, 2009).

Le modèle de Monod suppose que la croissance bactérienne est un phénomène continu, et que la consommation du substrat produit de la masse cellulaire. Le modèle cinétique de Monod peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\mu_b = \frac{\mu_{max} C}{k + C} \quad (2.15)$$

où C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], μ_b est le taux de croissance spécifique de la biomasse [T^{-1}], μ_{max} est le taux maximal de croissance spécifique [T^{-1}] et $k_{1/2}$ est la constante de demi-saturation [ML^{-3}]. En faisant l'hypothèse que la dégradation du substrat aboutit à la croissance de la population bactérienne, il est alors possible d'exprimer le taux de dégradation d'un substrat par (Battersby, 1990) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu_{max} \frac{X_b}{Y} \frac{C}{k_{1/2} + C} \quad (2.16)$$

où X_b est la concentration de la bactérie [ML^{-3}] et Y est le taux de production de biomasse [MM^{-1}].

La détermination de $k_{1/2}$, μ_{max} , Y et X est nécessaire afin de déterminer le taux de dégradation du composé étudié par la loi cinétique de Monod. Ces paramètres doivent être déterminés à partir d'expériences de laboratoire et sont spécifiques à une population bactérienne. Cette équation suppose que l'augmentation de la biomasse repose uniquement sur l'utilisation du substrat (seule source de carbone et d'énergie pour la bactérie), et que ce substrat est le seul composé limitant la croissance bactérienne. Dans le cas de substrats multiples, la loi cinétique de Monod doit être modifiée. Le modèle de Monod ne prend pas en compte la limitation de la croissance des microorganismes par les accepteurs d'électrons ou par les nutriments.

2.3.3.4 Adaptation / modification des lois de cinétique

La loi cinétique du premier ordre et la cinétique de croissance de Monod permettent de représenter l'évolution de la concentration d'un unique substrat organique par dégradation dans des conditions idéales (absence de compétition, présence de nutriment et de donneurs d'électrons en quantité idéales). En réalité, la croissance des microorganismes impliqués dans la dégradation des BTEX est limitée par la quantité d'accepteurs d'électrons (Farhadian et al., 2008; Prommer et al., 2002) et la compétition entre différents substrats organiques (Trigueros et al., 2010). Il est possible d'adapter les lois de cinétique afin de prendre en compte ces paramètres.

Adaptation de la loi de cinétique du premier ordre

Borden and Bedient (1986) ont dérivé la loi cinétique du premier ordre pour prendre en compte le facteur limitant de la concentration en accepteurs d'électrons. Dans ce cas, l'expression de la dégradation du substrat utilisé peut être décrite par la formulation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -kC \text{ si } A > 0 \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= 0 \text{ si } A = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

où A est la concentration d'un accepteur d'électron donné [ML^{-3}], C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], C_0 est la concentration initiale du composé considéré, t représente le temps [T] et k est la constante de dégradation d'ordre 1 [T^{-1}].

Adaptation des cinétiques de Monod

La teneur en accepteurs d'électrons peut apparaître comme un multiplicateur de la même forme qu'un donneur d'électrons (Barry et al., 2002; Nex, 2004) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_{max} \frac{C}{k_{1/2}^C + C} \frac{A}{k_{1/2}^A + A} \quad (2.18)$$

où A est la concentration d'un accepteur d'électron donné [ML^{-3}], C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], V_{max} est la vitesse maximale de la réaction [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] et k est la constante de demi-saturation [ML^{-3}].

La prise en compte du mécanisme de compétition se traduit par la diminution de la concentration de demi-saturation de chaque substrat par un terme prenant en compte la concentration et la constante de demi-saturation de chacun des autres substrats en compétition (Nex, 2004; Trigueros et al., 2010).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_{max} \frac{C}{k_{1/2}^C + C + \frac{k_{1/2}^C S}{k_{1/2}^S}} \quad (2.19)$$

où S est la concentration en un substrat donné [ML^{-3}], C la concentration du composé considéré [ML^{-3}], V_{max} la vitesse maximale de la réaction [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] et k la constante de demi-saturation [ML^{-3}].

2.4 La modélisation : un outil de gestion

Les modèles mathématiques de transport réactif des eaux souterraines sont largement utilisés en tant qu'outils de gestion, de prévision, de compréhension du fonctionnement de processus complexes, et de façon plus générale comme un outil d'aide à la décision sur une base scientifique. Dans ce chapitre nous aborderons plusieurs aspects à prendre en compte inhérents à l'utilisation de la modélisation numérique comme un outil d'aide à la décision dans la gestion et l'optimisation d'un bio-traitement *in situ* des eaux souterraines.

2.4.1 Démarche de modélisation des eaux souterraines

Au début des années 1990, le marché des modèles numériques des eaux souterraines en Europe s'est fortement développé. Cela a eu pour conséquence l'apparition de nombreux problèmes tels que la mauvaise qualité des modèles, des attentes irréalistes et le manque de crédibilité des résultats de modélisation. Les principales raisons de ce manque de qualité peuvent être dus à (Refsgaard et al., 2005; Scholten et al., 2007) :

- Une terminologie ambiguë et un manque de compréhension entre les acteurs-clés (les modélisateurs, les clients, les intervenants).
- Une mauvaise pratique (manipulation imprudente des paramètres d'entrée, mise en place de modèles inadéquats, absence de calibration/validation et utilisation du modèle en dehors de son champ d'application).

- Un manque de données d'observation ou une mauvaise qualité des données disponibles.
- Un manque de connaissances sur les processus.
- Une mauvaise communication entre les modélisateurs et les utilisateurs finaux sur les possibilités et les limites du projet de modélisation et une « survente » des capacités de modèle.
- Une confusion sur la façon d'utiliser les résultats du modèle dans la prise de décision.
- Un manque de documentation et de clarté sur le processus de modélisation, conduisant à des résultats qui sont difficiles à vérifier ou reproduire.

C'est ainsi qu'au début des années 2000 apparaissent des guides pour la construction et l'utilisation des modèles numériques, guides dont l'objectif est d'améliorer la qualité et la transparence des modèles (Refsgaard and Henriksen, 2002). Le Tableau A-1, en Annexe 1, présente de manière non exhaustive les principaux guides existant sur la modélisation des eaux souterraines. Le premier guide de modélisation hydrogéologique est celui proposé par Anderson and Woessner (1992). Ce guide propose une méthodologie, présentée Figure 2-8, qui a inspiré la majorité des guides de modélisation produits par la suite. L'ensemble des guides sont présentés sous la forme de protocoles de modélisation contenant des étapes de travail recommandées et des conseils techniques sur la façon de mettre en œuvre chaque étape lors du processus de modélisation. Deux éléments clés sont abordés dans la plupart des guides (Refsgaard et al., 2005) : une partie technique détaille la façon d'utiliser les modèles, et l'autre partie se consacre aux interactions entre l'équipe de modélisateurs, le client et l'utilisateur final du modèle. De manière générale les guides sont structurés autour des points clés suivants :

- 1) Définition de l'objet de l'étude de modélisation.
- 2) Collecte et traitement des données.
- 3) Mise en place d'un modèle conceptuel.
- 4) Sélection du code ou encore programmation et vérification du code.
- 5) Construction du modèle.
- 6) Mise en place de critères de performance.
- 7) Calibration du modèle.
- 8) Validation du modèle.
- 9) Évaluation des incertitudes.
- 10) Simulation pour une application précise du modèle.
- 11) Rédaction d'un rapport.

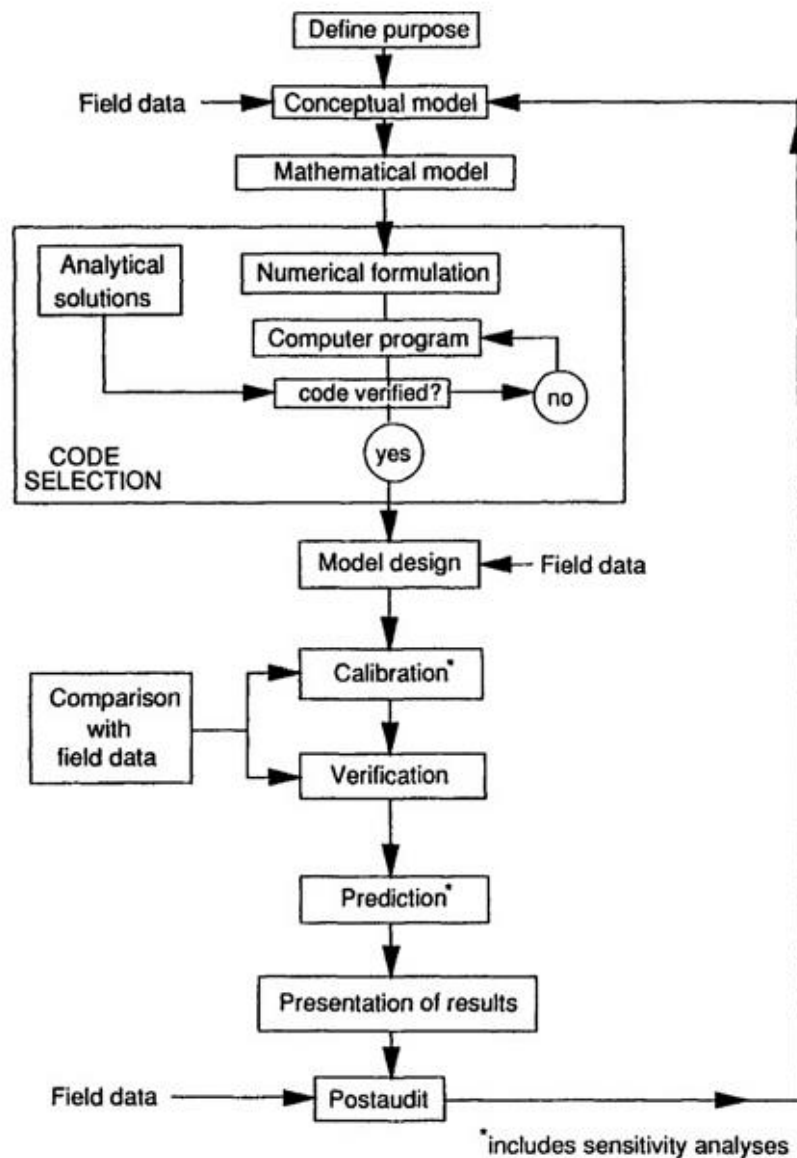


Figure 2-8 : Processus de modélisation hydrogéologique (Anderson and Woessner, 1992).

A présent nous allons étudier plus en détail une des étapes de modélisation proposées par ces guides, à savoir l'étape de calibration du modèle.

2.4.2 La calibration

2.4.2.1 Définition

Le guide Australien édité par la MDBC (Middlemis, 2000) définit la calibration comme étant :

« Le processus par lequel les variables indépendantes (paramètres) d'un modèle numérique sont ajustées, dans des limites réalistes, afin de produire la meilleure adéquation entre les données simulées et observées (généralement des valeurs de niveau d'eau). Ce processus implique d'affiner la représentation du modèle du cadre hydrogéologique, les propriétés hydrauliques, et les conditions aux limites pour atteindre le degré de correspondance souhaité entre les simulations du modèle et les observations du système d'écoulement des eaux souterraines. »

La définition du mécanisme de calibration présentée dans le guide néerlandais est la suivante (Waveren et al., 2000):

« Activités *permettant d'obtenir un degré* préalablement déterminé de similitude entre le modèle et les mesures *terrain par le changement* (systématique) de facteurs incertains (*souvent des paramètres*), suivie d'une analyse des erreurs résiduelles. »

A travers ces définitions, deux sous-étapes se dessinent dans la calibration, la première concerne les processus mis en œuvre pour la calibration du modèle, et la seconde porte sur les mesures de la performance de la calibration.

2.4.2.2 Les méthodes de calibration

Deux types de méthodes de calibration peuvent être identifiés, il s'agit de l'optimisation manuelle et de l'optimisation automatique. Ces deux techniques peuvent être utilisées indépendamment l'une de l'autre, ou bien combinées.

Le processus de calibration manuel consiste à réduire les écarts entre données simulées et données observées par essai-erreurs, en ajustant les valeurs des paramètres incertains. Les résultats de chaque essai sont analysés afin d'appréhender l'influence des différents paramètres sur les données à caler. Le processus est répété jusqu'à ce que l'adéquation entre le modèle et les mesures terrains se situe dans des limites acceptables, préalablement définies. Middlemis (2000), souligne l'importance de consigner dans un journal chaque étape du processus de calibration par essai-erreurs pour assurer une progression systématique. L'avantage de cette méthode est que le modélisateur acquiert une bonne connaissance et une bonne compréhension des comportements et des caractéristiques du modèle (Waveren et al., 2000). Cependant, cette méthode est reconnue comme consommatrice de temps, difficile à mener à terme (souvent arrêtée avant son terme) et non reproductible (Waveren et al., 2000).

Les méthodes de calibration automatique consistent à coupler des algorithmes mathématiques d'optimisation avec le code numérique utilisé pour la modélisation du système étudié. L'erreur minimum entre les données simulées et observées est recherchée par un processus d'itération systématique. Les deux codes d'optimisation permettant d'automatiser la calibration les plus utilisés dans le domaine de l'hydrogéologie sont :

- PEST (Watermark Numerical Computing, 2005).
- UCODE (Poeter and Hill, 1998).

La mise en œuvre des méthodes d'optimisation automatique passe par le respect des exigences suivantes (Barnett et al., 2012):

- Sélection d'un certain nombre de paramètres incertains à estimer.
- Un critère de satisfaction (appelé fonction objectif) permettant de traduire l'adéquation entre les données simulées et observées qui doit être minimisé.
- Des contraintes qui limitent en quelque sorte les choix possibles pour les paramètres incertains.

Les méthodes de calibrations automatiques réalisent en partie le travail de calibration du modélisateur et permettent l'application d'une méthode mathématique rigoureuse, ce qui augmente la reproductibilité du processus de calibration. Compte tenu de la complexité de ces méthodes

d'optimisation mises en œuvre dans ces logiciels, le modélisateur a besoin de comprendre les mécanismes appliqués pour avoir une bonne compréhension des résultats obtenus. De plus, le processus d'optimisation ne peut pas modifier les éléments conceptuels majeurs du modèle. Il doit donc être appliqué lorsque les éléments conceptuels majeurs (géométrie, conditions aux limites, processus géochimiques) sont déjà validés par une procédure manuelle. Si le processus d'optimisation ne progresse pas suffisamment, il convient de remettre en cause ces éléments conceptuels.

2.4.2.3 Mesures de la performance de la calibration

L'évolution et le succès de la calibration d'un modèle peut s'évaluer à partir de mesures qualitatives et/ou quantitatives. Aussi, le bilan hydrique et le critère de convergence permettent d'apprécier la performance de la calibration du modèle.

L'erreur mesurée dans le bilan hydrique correspond à la différence entre les entrées totales et les sorties totales en eaux, incluant les variations de stockage, rapportées soit aux entrées soit aux sorties totales. Le bilan hydrique, exprimé en pourcentage, doit à tout moment être précis et à l'équilibre. Sur l'exemple d'un modèle hydrogéologique, l'erreur résiduelle d'itération correspond à la variation maximale de la charge entre les itérations successives du modèle. Le modèle doit converger vers une variation de charge suffisamment faible entre les itérations. Ce critère de tolérance relatif est fixé comme objectif de fin des itérations du modèle.

Les mesures qualitatives sont une évaluation subjective des résultats du modèle pour un paramètre donné. Le modélisateur apprécie le caractère raisonnable des résultats du modèle par rapport aux observations terrains et aux attentes définies dans le modèle conceptuel. Il est ainsi possible de comparer les courbes d'isovaleurs (de charges hydrauliques, de concentrations...) à celles anticipées, qui peuvent être fondées soit sur des mesures soit sur l'intuition. Les mesures qualitatives s'appliquent lors du processus de calibration, au stade où l'on recherche une cohérence entre les résultats et les attentes, soit de préférence au début du processus.

Les techniques quantitatives d'analyse de la calibration du modèle font appels à des outils statistiques qui mesurent (ASTM, 2008a; Barnett et al., 2012; Middlemis, 2000; U.S. Government, 2011) :

- L'écart entre les données observées et les données simulées (les résidus).
- La magnitude de l'erreur entre valeurs observées et valeurs simulées (la somme des écarts quadratiques absolue (SSE), l'erreur quadratique moyenne (MSE), la racine carré de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et la racine carré de l'erreur quadratique moyenne normalisée (NRMSE).
- La quantité de dispersion des résidus par rapport à la moyenne des résidus (écart-type).
- La corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées (coefficient de corrélation).

Ainsi il est possible d'utiliser ces outils lors du processus de calibration pour quantifier l'ajustement entre les données simulées et les données observées. La calibration sera affinée jusqu'à ce que les résultats soient considérés comme acceptables.

2.4.2.4 Définition de critères

Il n'existe pas de critère normatif permettant de juger la performance de la calibration d'un modèle. Barnett et al. (2012) et Middlemis (2000) font les recommandations suivantes :

- Le critère de convergence de l'itération doit être d'un ou deux ordres de grandeur plus petits que le niveau de précision requis dans les prédictions du niveau de la charge hydraulique, typiquement de l'ordre de quelques centimètres ou millimètres selon les modèles.
- Pour le bilan hydrique, une valeur inférieure à 1% doit être atteinte et signalée à tout moment et de façon cumulative sur toute la simulation. Idéalement, l'erreur devrait être très inférieure à 1%. Une erreur supérieure à 5% est inacceptable et indique généralement une erreur dans la construction du modèle.

Concernant les mesures quantitatives de l'erreur résiduelle de la calibration entre les données simulées et les données observées, Barnett et al. (2012) et ASTM (2008a) préconisent des objectifs de NRMS inférieurs à 5 ou 10 %, dans le cas où ces derniers semblent réalistes compte tenu de la connaissance du système modélisé et des données disponibles. D'une manière générale, la communauté scientifique ne fixe pas de critère de performance à atteindre pour la calibration, car ils sont subordonnés à la complexité du modèle, qui à son tour dépend de la connaissance géologique, de la disponibilité et de la qualité des données, du temps et du budget accordés au projet, de la complexité du modèle, etc. (Middlemis, 2000; Refsgaard and Henriksen, 2004). Ainsi il apparaît que les critères d'acceptation varient en fonction de la nature du problème.

2.4.3 Les critères d'efficacité d'un bio-traitement *in situ*

Dans le cadre de l'utilisation de la modélisation comme outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation *in situ*, il semble indispensable de définir quels sont les critères qui permettent d'apprécier l'efficacité du traitement. En effet, l'optimisation du procédé de traitement, ainsi que l'analyse des incertitudes prédictives, se feront essentiellement sur la base de ces critères.

2.4.3.1 Généralités

Comme souligné dans les chapitres précédents, les traitements par biodégradation *in situ* vont principalement permettre de dynamiser la biodégradation des hydrocarbures pétroliers présents dans la phase aqueuse. Ce mécanisme peut conduire à augmenter la cinétique de dissolution de la NAPL piégée dans la formation poreuse par un déplacement de l'équilibre fraction phase huileuse/phase aqueuse. Le traitement aura pour conséquence immédiate de diminuer à long terme les concentrations en contaminants dans le panache de composés dissous. Cependant, lorsque le traitement est arrêté, les concentrations en contaminants peuvent ré-augmenter aux points de contrôle (effets rebonds) par remobilisation de la phase non-aqueuse (Colombano et al., 2010). Pour éviter les effets rebonds, il est important de bien caractériser l'état de la zone source en fin de traitement à la fois en termes de quantité de NAPL restante et à la fois de flux de contaminants émis.

Une grandeur souvent utilisée lors de l'évaluation de la performance d'un système de traitement est la quantité de masse enlevée (Wood et al., 2005). Il apparaît cependant qu'en raison de la complexité des processus de transport et de transfert de masse attribuables à l'hétérogénéité des environnements souterrains, il est très difficile et très long d'enlever toute la masse de contaminants présente en zone source (DiFilippo and Brusseau, 2008; Jawitz et al., 2005). Soga et al. (2004) rapportent que les taux d'élimination de la source sur les traitements des DNAPL sont limités à

environ 60-70 %. En outre, il est très compliqué de déterminer les quantités de contaminants présents dans la zone source, et l'ensemble des estimations est entaché d'importantes incertitudes (Soga et al., 2004; Wood et al., 2005).

Par conséquent, ces dernières années l'analyse de l'efficacité d'un traitement se fait aussi sur la base du flux massique de contaminants dissous émis par la source dans les eaux souterraines (Brusseau et al., 2013; Johnston et al., 2014). Le flux massique de contaminants est reconnu comme un facteur déterminant du risque associé à un site contaminé (DiFilippo and Brusseau, 2011), notamment dans le cadre de la maîtrise des impacts (Annexe 2 de la circulaire du 8 février 2007 relative aux modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués).

L'objectif de réhabilitation d'un site consistera avant tout à garantir que les impacts des émissions provenant des sources résiduelles soient acceptables pour les populations et l'environnement. Afin de répondre efficacement aux objectifs de dépollution, une meilleure compréhension des liens entre la masse de contaminant à la source restant et le flux de contaminants est un élément clé à considérer (DiFilippo and Brusseau, 2008; Johnston et al., 2014).

2.4.3.2 Relation masse de contaminants / flux émis

DiFilippo and Brusseau (2008) présentent trois relations schématiques entre la réduction du flux massique de contaminants émis et la masse de contaminants à la source détruite lors d'un lessivage continu à l'eau d'une zone source. Ces relations présentées Figure 2-9 mettent en évidence trois fonctionnements :

- La courbe située en bas à droite (trait plein), représente une situation dans laquelle le processus de dissolution est efficace, et l'ensemble de la masse de contaminants est accessible. Les concentrations en contaminants en phase aqueuse sont maintenues à un niveau maximum, et par conséquent le flux de contaminants diminue uniquement lorsque la quasi-totalité de la masse a été enlevée.
- La courbe en haut à gauche (pointillés larges), représente une situation inverse dans laquelle le processus de dissolution est limité, et dans lequel l'enlèvement de la masse de contaminants est relativement inefficace. La réduction du flux massique de contaminants est significative malgré le fait que la masse enlevée soit faible.
- La troisième courbe (pointillés) représente le cas particulier dans lequel il y a une relation linéaire de type premier ordre entre la réduction du flux massique et la masse enlevée.

Dans la réalité, la relation entre la réduction du flux massique et la masse de contaminants peut se rapprocher d'un des trois comportements décrits ci-dessus, et cette relation est spécifique à chaque site (DiFilippo and Brusseau, 2008; Jawitz et al., 2005; Soga et al., 2004; Wood et al., 2005). Comme soulignée par DiFilippo and Brusseau (2008), la relation entre la réduction du flux et l'enlèvement de la masse dépend de l'hétérogénéité globale du système (architecture de la zone source et hétérogénéité du milieu poreux) et des processus de transfert de masse associés. D'une manière générale, une faible réduction du flux est observée pour les sites où l'élimination de la masse est relativement efficace (comportement idéal du transfert de masse et faible hétérogénéité). *A contrario*, un degré significatif de la réduction du flux est enregistrée sur des sites où l'élimination de la masse est inefficace (transfert de masse non-idéal et hétérogénéité forte). Dans une étude menée sur le terrain Brusseau et al. (2013) montrent que la relation masse de contaminants/flux émis d'une zone source de type DNAPL traitée par pump-and-treat présente une réduction du flux de

contaminants de 60% immédiatement après l'initiation du traitement (soit 25 à 35 % de masse enlevée). Dans ce cas précis, réduire la quantité de masse en contaminants au-delà d'un certain seuil (80 % par exemple), ne réduira pas le flux de contaminants de manière significative, et entraînera des coûts et des temps de dépollution importants.

Pour conclure, il est évident que le critère d'efficacité du traitement doit être sélectionné en concordance avec les exigences réglementaires. Cependant, étudier la relation masse de contaminants/flux émis spécifique au site traité peut être pertinent pour déterminer le critère permettant d'apprécier l'efficacité d'un traitement.

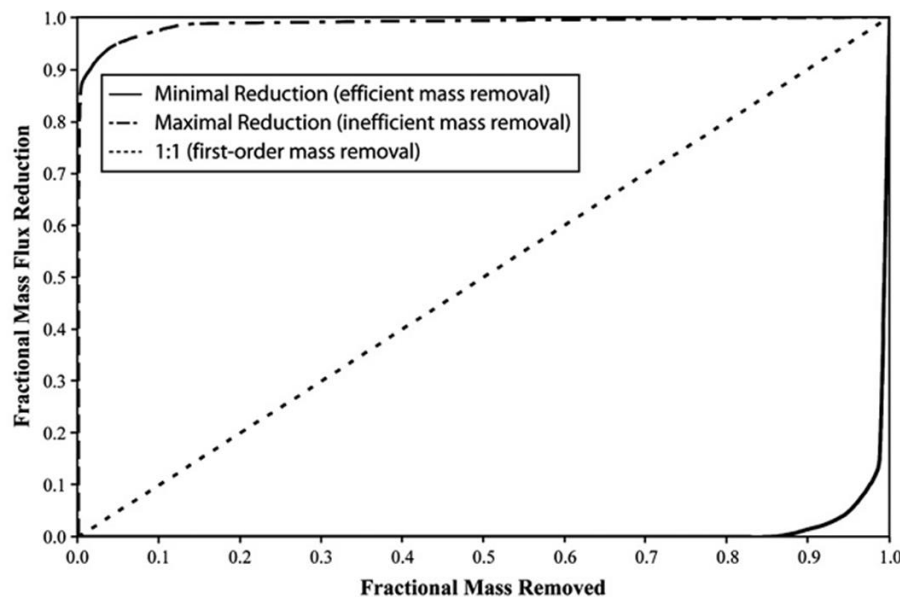


Figure 2-9 : Trois relations simplifiées entre la réduction du flux massique et la masse de contaminants enlevée (DiFilippo and Brusseau, 2008).

2.4.4 L'incertitude prédictive en modélisation

Pour définir la notion d'incertitude dans un modèle, il est important de définir ce que représente un modèle. Un modèle constitue une représentation simplifiée de processus réels, basée sur les connaissances du système considéré. Il représente une description mathématique de processus physiques. A partir d'une ou plusieurs variable(s) d'entrée(s) (dont les paramètres), le modèle détermine une ou plusieurs variable(s), dites de sortie (les données simulées). Les valeurs optimales des paramètres sont déterminées lors de la procédure de calage, en comparant les variables de sortie simulées aux données observées. Les données observées proviennent d'une mesure du système réel. La réponse d'un modèle ne représente donc pas parfaitement la réalité.

Lorsque la modélisation est utilisée dans un cadre décisionnel, la notion d'incertitude sous-entend l'évaluation d'un niveau de confiance des réponses du modèle qui peuvent prendre la forme de prédictions. Dans ce cas, le résultat considéré correspond à une description probabiliste de la confiance avec laquelle un événement peut se produire ou pas (Doherty, 2010a).

Lors du développement d'un modèle, l'évaluation des incertitudes peut être vue comme la quantification des différentes sources d'incertitudes qui se propagent dans le processus de modélisation, jusque sur les résultats.

2.4.4.1 Les sources d'incertitudes

Différentes conceptualisations des sources d'incertitudes sont proposées dans la littérature. Refsgaard et al. (2007) proposent la classification suivante :

- Les incertitudes liées aux limites du système modélisé, impliquant qu'une partie du problème n'est pas traitée. Le cadre du modèle est sélectionné comme une partie d'un problème plus large en fonction du contexte externe comprenant les aspects économique, social, politique, technique et environnemental.
- Les incertitudes sur les données d'entrées provenant de sources extérieures, et qui sont utilisées telles dans le modèle.
- Les incertitudes structurelles, qui représentent les incertitudes résultant du passage entre le processus physique réel et le modèle physique, lequel fait souvent l'objet d'hypothèses simplificatrices.
- Les incertitudes paramétriques, *i.e.* résultant des erreurs liées aux valeurs des paramètres du modèle.
- Les incertitudes numériques, qui proviennent de la discrétisation (en espace et en temps) du modèle physique et de sa résolution numérique.

Pour Doherty et al., (2011), l'erreur sur les prédictions faites par un modèle provient de deux facteurs :

- Les incertitudes dues aux erreurs de mesure sur les données observées : Les erreurs dans l'estimation exacte des valeurs des paramètres sont inhérentes aux erreurs de mesures des données d'observations utilisées pendant la phase de calibration.
- Les incertitudes de modèle (ou structurelles), qui traduisent la capacité limitée d'un modèle à représenter la dynamique du système modélisé, en raison de sa structure simplifiée par rapport à la complexité du système réel, de sa résolution, ou de son implémentation numérique. Lors de la procédure de calage, pour compenser partiellement les processus non représentés, la valeur des paramètres attribuée peut-être incorrecte.

Dans ce dernier cas, l'incertitude sur les paramètres n'est pas classée comme une source d'incertitudes proprement dite, mais plutôt comme une conséquence des autres sources d'incertitudes.

Dans la suite de notre étude nous distinguerons trois sources principales d'incertitudes sur les prédictions, les incertitudes sur les données d'entrées, l'incertitude liée à l'estimation des paramètres, et l'incertitude liée à la structure du modèle.

2.4.4.2 Analyse de l'incertitude

Les méthodes d'analyses des incertitudes sont nombreuses et différentes selon la source d'incertitude à laquelle elles s'intéressent. Refsgaard et al. (2012) se concentrent uniquement sur la modélisation hydrogéologique, et présentent un nombre limité de méthodes selon la source d'incertitude à laquelle elles s'intéressent principalement. Ils distinguent les méthodes qui estiment les incertitudes liées à la structure du modèle et les méthodes qui considèrent l'incertitude sur les paramètres à différentes échelles (variabilité à grande échelle des propriétés hydrauliques et variabilité à petite échelle de ces propriétés à l'intérieur de chaque unité géologique). Il n'existe pas, à notre connaissance de théorie générale du traitement des incertitudes en hydrogéologie. Il semble

cependant important de considérer, à la fois les objectifs des méthodes, leur formalisme, et les techniques qu'elles utilisent.

Loin de prétendre à l'exhaustivité, nous choisissons de présenter brièvement les méthodes qui pourraient être appliquées dans le cas de modèle de transport réactif (considéré comme non-linéaires), à savoir :

- L'approche par analyse de régression.
- La méthode de Monte Carlo.
- L'approche bayésienne.
- L'approche multi-modèle.

La méthode employée pour quantifier les incertitudes prédictives dans ce travail de thèse est une approche pseudo-bayésienne. Son formalisme mathématique et sa gamme d'application seront présentés dans le chapitre 5.

2.4.4.3 L'approche par analyse de régression

Lors du processus de calibration, la fonction objectif Φ , traduisant l'adéquation entre les données simulées et observées, est minimisée jusqu'à atteindre une valeur objectif Φ_{min} . Cette valeur de la fonction objectif reflète la propagation des erreurs de mesure des données d'observation et l'erreur structurelle, dans la mesure où il est possible de l'évaluer (Doherty, 2010a; Refsgaard et al., 2012). Les prédictions sont réalisées avec le modèle ainsi calibré.

Lors du calcul de l'intervalle de confiance d'une prédiction s , alors il est possible de maximiser/minimiser la prédiction sous la contrainte que la fonction objectif ne soit pas supérieure à une valeur égale à Φ_0 . Cela revient à parcourir les frontières d'une zone dans laquelle la fonction Φ est considérée comme optimale, et d'en déduire la valeur de la prédiction d'intérêt avec un intervalle de confiance donnée.

La méthode de calcul ne sera pas explicitée ici, cependant il est possible de se référer, pour de plus amples informations concernant cette approche, aux documents de Cooley (2004) et Cooley and Christensen (2006). De plus, il est possible de calculer les incertitudes de prédiction, sur la base de cette technique, à partir du logiciel PEST en mode prédictif (Doherty et al., 2011, 2010).

Dans le cas où les contours de la fonction objectif dans l'espace des paramètres ne sont pas réguliers, alors cette méthode est difficile à implémenter. En effet, l'exploration de la surface pour laquelle la fonction objectif est considérée comme acceptable peut être entravée, et l'intervalle de prédiction est dans ce cas sous-estimé.

2.4.4.4 La méthode de Monte Carlo

L'utilisation de la méthode de Monte Carlo consiste à générer des réalisations des paramètres aléatoires du modèle qui tiennent compte des lois de probabilité et des corrélations des différents paramètres mis en jeu. Pour chaque jeu de paramètres, la réponse du système (le modèle) est étudiée. L'estimation de la distribution des valeurs de la sortie du modèle est d'autant plus proche de la réponse mathématique que le nombre d'itérations réalisées est grand et cette réponse est appréciée en définissant un critère de convergence.

Le principal avantage des simulations de Monte-Carlo est de permettre d'étudier la réponse mathématique exacte du modèle. Cependant afin d'estimer la distribution des valeurs de la sortie du

modèle un nombre important de jeu de paramètres doit être testé. Cela constitue le principal inconvénient de la méthode car en présence d'un nombre trop important de paramètres il devient ardu voire impossible que l'étude statistique de la réponse converge (Yin, 2009).

2.4.4.5 L'approche bayésienne

Selon le paradigme bayésien, toutes les inconnues d'un problème sont décrites par des densités de probabilité. La démarche logique permettant de calculer ou réviser la probabilité de cette hypothèse est appelée l'inférence bayésienne. Cette dernière consiste à mettre à jour les estimations de cette probabilité à partir des observations et de leurs lois de probabilité. L'expression formelle du théorème de Bayes est la suivante (Bayes and Price, 1763) :

$$P(k|c) = \frac{P(c|k)P(k)}{P(c)} \quad (2.20)$$

avec k la valeur que prend le vecteur de paramètres du modèle et c les observations disponibles. $P(k)$ est la distribution *a priori* du vecteur de paramètre k et $P(c)$ décrit la probabilité des observations. $P(k|c)$ représente la probabilité *a posteriori* des paramètres, et $P(c|k)$ est la vraisemblance des données d'observation c pour une valeur de k donnée. La vraisemblance décrit la probabilité des sorties du modèle comme une fonction des paramètres. Différentes fonctions de vraisemblance peuvent être choisies. Le choix dépend de l'hypothèse sur la distribution des résidus (Shi et al., 2014).

Dans cette approche, le jeu de paramètres est considéré comme une variable aléatoire, dont la distribution est estimée *a priori*, puis mise à jour au vu des nouvelles observations disponibles. Ceci explique que la distribution *a posteriori* des paramètres est dite conditionnée par les observations. Le processus d'inférence des paramètres ne consiste donc plus à déterminer d'abord les valeurs du jeu optimal puis les incertitudes les caractérisant, mais d'estimer directement leurs probabilités de distribution.

Plusieurs techniques numériques permettent d'échantillonner la distribution des paramètres *a posteriori* suivant la formule de Bayes. Parmi les méthodes utilisées dans la littérature pour une application sur des modèles hydrogéologiques ou des modèles de transport réactif, nous pouvons citer :

- L'algorithme DREAM (DiffeRential Evolution Adaptive Metropolis) (Carniato et al., 2014; Keating et al., 2010; Shi et al., 2014) récemment implémenté dans le logiciel UCODE (Lu et al., 2014). Cet algorithme développé par Vrugt et al. (2008), basé sur la méthode de MCMC,⁵ est fréquemment utilisé en modélisation hydrologique.
- D'autres techniques, basées sur la méthode de MCMC couplée à des méthodes permettent d'améliorer l'efficacité de l'algorithme, soit en limitant la dimension de l'échantillonnage soit en réduisant la dimension spatiale du modèle. Ils ont été utilisés sur des modèles hydrogéologiques dans des études citées par Zhou et al. (2014), ainsi que sur des modèles de transport réactif (Wainwright et al., 2014).

⁵ Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC) est une méthode d'échantillonnage de la distribution *a posteriori* des paramètres.

L'estimation des incertitudes n'est valide que si les hypothèses formulées sur les caractéristiques des résidus le sont. En effet, c'est le modèle d'erreur qui conditionne la forme de la vraisemblance, et du coup les caractéristiques estimées des paramètres et des intervalles de prédiction.

Les deux principales difficultés dans l'implémentation de l'approche bayésienne sont le choix du modèle statistique d'erreur et les temps de calcul. Les hypothèses formulées sur les caractéristiques des résidus, parfois subjectives, influencent l'inférence des paramètres et l'incertitude prédictive (Shi et al., 2014). Par conséquent, un modèle d'erreur erroné entraîne des erreurs sur les incertitudes prédictives. Les temps de calcul restent élevés dans le cas où les ordinateurs utilisés ne sont pas suffisamment performants et si l'implémentation de calculs en parallèle n'est pas mise en œuvre (Keating et al., 2010; Kitanidis, 2015; Zhou et al., 2014). Cet aspect représente la principale limite actuelle à l'utilisation des algorithmes MCMC dans les études de recherche, et encore davantage dans les études opérationnelles.

2.4.4.6 L'approche multi-modèle

L'approche multi-modèle consiste à utiliser plusieurs modèles considérés comme des hypothèses plausibles du fonctionnement du transport réactif dans les eaux souterraines. Cette approche est fondée sur la reconnaissance de l'imperfection du modèle conceptuel, et suppose qu'une bonne description de l'incertitude structurelle peut être obtenue en utilisant plusieurs modèles. Elle vise principalement à améliorer les prédictions par combinaison des résultats obtenus par plusieurs modèles, et à prendre en compte les incertitudes liées à l'imperfection des modèles. Récemment, des approches, qui portent principalement sur la structure géologique des modèles, ont été suggérées afin de considérer des modèles ou des structures alternatives dans le processus de modélisation stochastique (Refsgaard et al., 2012; Wellmann et al., 2014).

Les approches multi-modèles semblent capables de refléter en partie les incertitudes liées aux imperfections des modèles, néanmoins, la quantification d'une incertitude prédictive totale à partir de ces approches est loin d'être évidente. En effet, la variabilité apportée par l'utilisation de différents modèles ne garantit pas une quantification fiable de l'incertitude totale (Refsgaard et al., 2012).

2.4.5 Optimisation des bio-traitements *in situ*

L'optimisation mathématique est une méthode qui cherche à minimiser (ou maximiser) une fonction qui dépend de la solution d'un modèle, de manière à déterminer la ou les solutions satisfaisant un objectif quantitatif dans une situation décrite par ce modèle, tout en respectant d'éventuelles contraintes.

La notion d'optimisation a déjà été abordée dans le paragraphe 2.4.2, lors de la présentation du processus de calibration. En effet, les méthodes de calibration automatique utilisées pour estimer les paramètres du modèle reposent sur des algorithmes d'optimisation mathématiques. Par ailleurs, une autre application de l'optimisation mathématique concerne l'optimisation des processus de gestion, à savoir dans le cas de ce travail de thèse, l'optimisation du procédé de traitement aussi bien en termes de design (Kazemzadeh-Parsi et al., 2015; Luo et al., 2014; Y. Yang et al., 2013; Zheng and Wang, 1999b; Zou et al., 2009) que d'action de contrôle (Hu et al., 2007, 2006; Hu and Chan, 2015; Huang et al., 2008).

Les différents types de méthodes d'optimisation mathématique utilisés en couplage avec des modèles hydrogéologiques sont discutés dans les paragraphes suivants. Les algorithmes d'optimisation employés dans le processus de calibration du modèle et dans l'optimisation du procédé de traitement seront présentés de façon approfondie respectivement dans le chapitre 4 et le chapitre 6.

2.4.5.1 Différentes méthodes d'optimisation

Il existe de nombreuses méthodes numériques d'optimisation qui sont différentes selon que le problème étudié est représenté par une fonction linéaire ou non-linéaire. Il est admis que dans le cas d'un modèle de transport réactif, la concentration dans le temps et dans l'espace des contaminants est très souvent une fonction non-linéaire des paramètres régissant l'écoulement des eaux souterraines, le transport des contaminants, et la transformation de ces contaminants (Gómez-Hernández et al., 2003; Shi et al., 2014) .

Les méthodes d'optimisation servant à résoudre des problèmes décrits par des équations non-linéaires peuvent être regroupées en deux grandes familles, suivant le principe utilisé pour la recherche de la solution optimale :

- Déterministe, dont la recherche est guidée par des critères mathématiques et analytiques.
- Métaheuristique, dont une partie de la recherche est conduite de façon aléatoire et qui sont souvent inspirées par des analogies avec un processus naturel.

2.4.5.2 Les méthodes déterministes

Parmi les méthodes déterministes les plus utilisées dans les modèles environnementaux sont les méthodes d'optimisation par calcul de gradient. Dans ces méthodes, le calcul est initié à partir d'une solution initiale renseignée par l'utilisateur. La solution optimale est ensuite recherchée, de façon itérative, en suivant la direction estimée à l'aide du gradient (en suivant la pente la plus prononcée). On peut citer parmi celles-ci les méthodes de Gauss-Newton, de Quasi-Newton, du gradient conjugué et de Levenberg-Marquard.

Ces méthodes sont de nature locale, *i.e.* qu'elles convergent vers une solution proche de la solution initiale. Les limites principales des méthodes locales résident dans leurs difficultés à investiguer les surfaces de réponses des modèles non-linéaires qui présentent généralement des minimums locaux. Le résultat de l'algorithme dépend alors fortement du point de départ dans l'espace des paramètres. De plus, ces méthodes ne peuvent être utilisées que dans le cas où la fonction à optimiser est continue, ce qui nécessite des variables continues.

Ces méthodes ont toutefois l'avantage d'être efficaces en termes de temps de calcul. Le logiciel d'estimation des paramètres UCODE est basé sur la méthode Gauss-Newton (Poeter et al., 2014) et le logiciel PEST utilise l'algorithme de Gauss-Marquart-Levenberg (Doherty, 2005). Ce dernier combine les algorithmes de Gauss-Newton et de Levenberg-Marquard afin d'obtenir une méthode plus robuste en terme de convergence (Doherty and Hunt, 2010).

2.4.5.3 Les méthodes métaheuristiques

Ces méthodes se caractérisent par l'évaluation d'une solution candidate, choisie au hasard dans l'univers de recherche. Elles sont simples à mettre en œuvre de par leur indépendance avec le problème original (ici le modèle de transport réactif), qui est traité comme une boîte noire. Ces

méthodes sont particulièrement adaptées aux problèmes non-linéaires et à la présence de variables discrètes. En général, le calcul est initié à partir de valeurs arbitraires, et la recherche continue jusqu'à la satisfaction d'une condition d'arrêt, représentée soit par un nombre maximum d'itération soit par l'absence de progrès significatif d'une itération à une autre. Bien que les conditions de convergence de ces méthodes ne soient pas clairement établies, elles permettent de s'extraire des optimums locaux, et les résultats obtenus sont en général satisfaisants.

Ces méthodes consistent à faire évoluer la solution initiale à l'aide de règles probabilistes mimant souvent un processus basé sur des principes biologiques ou physiques. Par exemple, on peut citer :

- Les algorithmes génétiques utilisés par Hu et al. (2006) pour le contrôle dynamique d'un procédé de bio-remédiation *in situ*, et par Singh and Chakrabarty (2011) et Sharief et al. (2012) pour optimiser le design d'un procédé de pump-and-treat dans un aquifère multicouches.
- Les algorithmes évolutionnaires tels que CMAES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategies) disponibles dans le logiciel PEST pour l'estimation des paramètres (Moore et al., 2010), aussi utilisés pour l'identification des sources de pollution (Mirghani et al., 2009).
- L'algorithme des essaims de particules (PSO : Particle Swarm Optimisation) utilisé par Trigueros et al., (2010) pour estimer les cinétiques de dégradation des BTEX de modèle type batch.
- L'algorithme des lucioles (Firefly) et de recherche d'harmonie (Harmony search), employés respectivement par Kazemzadeh-Parsi et al. (2015) et Luo et al. (2014) pour l'optimisation du design des procédés de traitement de type pump-and-treat.
- La recherche taboue (tabu search) a été mise en œuvre par (Zheng and Wang, 1999b) pour optimiser le placement des puits, et par (Y. Yang et al., 2013) pour optimiser les débits de pompage de systèmes de traitement par pump-and-treat.

De plus en plus d'études considèrent de manière simultanée plusieurs objectifs contradictoires à optimiser, comme par exemple le coût et l'efficacité d'un traitement (Luo et al., 2014; Y. Yang et al., 2013). Il n'existe pas dans ce cas un optimum unique, mais une gamme de solutions optimales au sens de Pareto qui forment une surface de compromis pour les objectifs considérés. Un front de Pareto représente une courbe d'équilibre telle que l'on ne puisse pas améliorer l'un des critères sans en dégrader au moins un autre. Les méthodes métaheuristiques permettent de prendre en compte l'optimisation de plusieurs objectifs.

Deux inconvénients sont partagés par l'ensemble de ces méthodes : un temps de calcul élevé et un réglage optimal difficile à définir.

2.5 Conclusion

Dans le cadre de ce travail de thèse, les problèmes de biodégradation *in situ* des hydrocarbures pétroliers considérés concernent deux formes d'hydrocarbures : une phase non-aqueuse (NAPL) résiduelle, piégée par capillarité, et une phase dissoute présente dans la nappe. Le domaine d'étude est limité à un écoulement monophasique de l'eau dans la partie saturée de l'aquifère. Les principaux mécanismes d'évolution des contaminants sont le transport de masse par advection dispersion, le transfert de masse NAPL/phase aqueuse (la dissolution) et les processus liés à la biodégradation des contaminants en phase dissoute.

Dans les trois autres parties, un état de l'art concernant (i) les procédés de traitement par biodégradation *in situ*, (ii) les modèles mathématiques et (iii) les outils de modélisation numériques pour l'estimation des paramètres, l'optimisation des procédés et la gestion des incertitudes a été réalisé sur la base d'études appliquées aux sciences environnementales, et plus particulièrement à l'hydrogéologie et au transport réactif.

Les choix méthodologiques réalisés dans ce travail de thèse sont soit inhérents au site d'étude concerné, soit intrinsèques à la démarche générale de modélisation des procédés de bio-traitement *in situ* des hydrocarbures pétroliers développée. Par conséquent, les motivations et quand cela est nécessaire une présentation approfondie du formalisme des méthodes employées, seront présentées dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 Description et modèle conceptuel du site d'étude

La méthodologie de modélisation développée pendant les travaux de thèse a été testée sur un site réel. Ce site, a été suivi du diagnostic environnemental jusqu'à l'arrêt du traitement, en passant par la conception du procédé de bio-remédiation mis en œuvre sur site dans le cadre de l'opération, tout au long des trois années de thèse.

Ce chapitre présente, dans une première partie, les caractéristiques du site, les diagnostics environnementaux et géochimiques réalisés avant la mise en place du traitement, la stratégie de dépollution adoptée, et le suivi du traitement. Les éléments constituant le modèle conceptuel et qui ont permis la mise en œuvre des modèles numériques, à savoir les processus et les paramètres *a priori* retenus, sont présentés dans une seconde partie. La localisation du site ne sera pas précisée pour des raisons de confidentialité.

Des données géochimiques concernant ce site sont disponibles depuis 2002 (suivi réglementaire). En 2010, le site a fait l'objet d'un suivi plus précis dans le cadre d'un projet de recherche sur l'atténuation naturelle (projet ATTENA financé par l'ADEME et le BRGM). Les dernières données disponibles ont été acquises à partir de juin 2012, dans le cadre du projet ANR BIOPHY (BRGM), projet support de la thèse. Ce chapitre est réalisé à partir d'une synthèse de l'ensemble de ces données.

3.1 Description du Site

Le site d'étude est une station-service en fonctionnement depuis juillet 1967. Des travaux de modernisation ont été menés sur la station en novembre 1997, travaux lors desquels le parc à cuves a été déplacé. Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons principalement à une contamination résiduelle située au niveau de cet ancien parc à cuves, qui était composé de :

- Cinq réservoirs simple-paroi enterrés en pleine terre, et contenant au total 170 m³ de sans-plomb 98, 130 m³ de supercarburant et 160 m³ de gazole.
- Un réservoir simple-paroi installé dans une fosse maçonnée, d'une capacité de 40 m³ de sans-plomb 95.
- Un réservoir double-paroi, enterré en pleine terre et d'une capacité de 10 m³ de fioul domestique.

3.1.1 Caractérisation hydrogéologique du site

3.1.1.1 Contexte géographique

La station-service est située sur un plateau surplombant de 40 mètres la vallée de la rivière Y, qui coule à 1,5 km au sud et à l'est de la station-service. Le site se trouve à une altitude comprise entre 87 et 88 m NGF. A environ 2 km au sud du site, la rivière Y s'écoule de l'ouest vers l'est, avant de former un méandre qui amène son cours à suivre une direction du sud vers le nord à 1,8 km à l'est du site (cf. Figure 3-1).

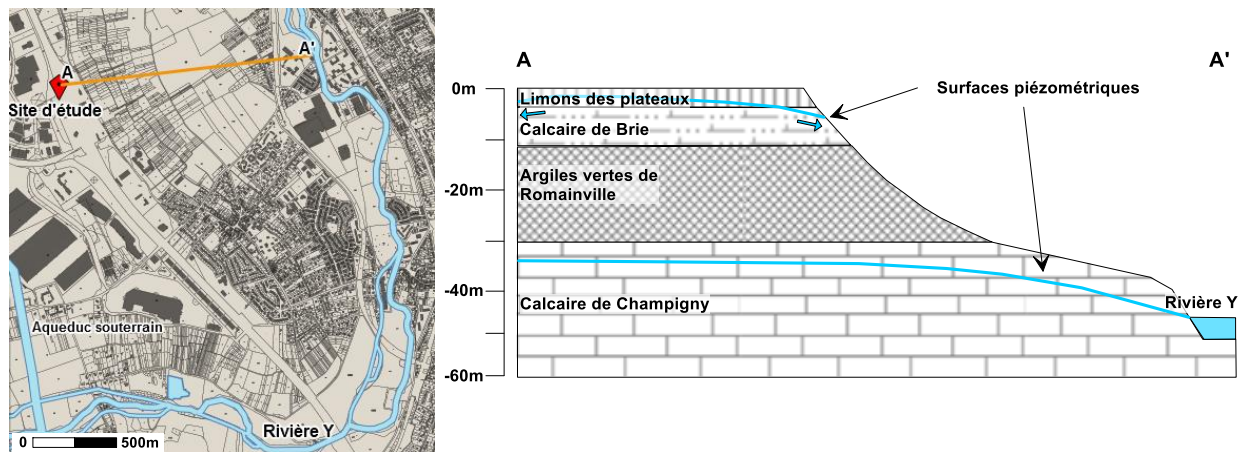


Figure 3-1 : A gauche : situation géographique du site et localisation de la coupe AA'. A droite : représentation simplifiée du bassin versant de la rivière Y suivant la coupe AA'.

3.1.1.2 Contexte hydrographique

Les données météorologiques utilisées sont issues d'une station météo-France située à 15 km au sud-ouest du site. Les distributions mensuelles moyennes de la température, des précipitations et de la pluie utile efficace sur la période 2012-2014 sont illustrées sur la Figure 3-2.

La valeur de la pluie efficace a été déterminée suivant un modèle global réservoir effectuant un bilan hydrique de chroniques de précipitations et d'évapotranspiration. Ce dernier paramètre a été calculé à partir de l'évaporation potentielle (formule de Thornthwaite) et de la réserve en eau maximale du sol. La pluie efficace moyenne annuelle a été évaluée à 154, 236 et 129 mm/an en 2012, 2013 et 2014 respectivement.

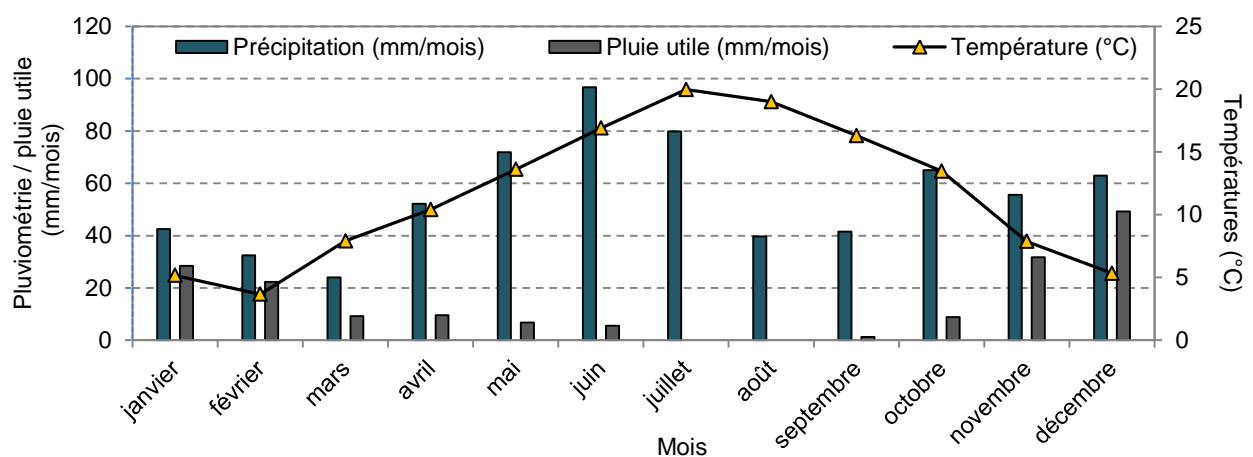


Figure 3-2 : Données météorologiques mensuelles moyennes sur la période 2012-2014 (pluviométrie et recharge) à proximité du site 1.

3.1.1.3 Contexte géologique

D'après les cartes géologiques régionales et la BSS⁶, les terrains susceptibles d'être présents au droit de la station-service sont (de la surface vers la profondeur) :

⁶ Banque de données du sous-sol.

- Les limons des plateaux, qui renferment de nombreux débris de meulière. Leur épaisseur est inférieure à 3 mètres.
- Les calcaires et argiles à meulières de Brie (Sannoisien), sur une épaisseur moyenne de 10 à 15 m. Le calcaire de Brie est jaunâtre, vacuolaire ou compact, granuleux ou bréchique, avec des veines de calcite recristallisée. Au voisinage de la surface, il fait place à une argile ferrugineuse à meulière, caverneuse ou compacte, parfois épaisse de plusieurs mètres.
- L'argile verte de Romainville (Sannoisien), d'une épaisseur de 3 à 5 m. Il s'agit d'une argile verte à minces intercalations de calcaire gris vert.
- Les calcaires de Champigny (Eocène supérieur), d'une épaisseur de 15 à 30 m.

Au droit du site, des sondages de sol ont permis de préciser ce contexte, sur les dix premiers mètres de profondeur. Les formations se composent à la surface d'environ 1 à 1,50 m de remblais sablo-graveleux, qui recouvrent des limons plus ou moins argileux, assortis de passées sableuses et de nombreux débris de meulière, sur une épaisseur allant de 4 à 5 m. Ces formations surmontent des marnes argileuses entrecoupées de calcaire marneux, suivies d'argiles compactes (calcaires à meulières de Brie et argiles verte de Romainville (Sannoisien)). La géologie au droit du site est présentée en Figure 3-17.

3.1.1.4 Contexte hydrogéologique

Caractéristiques géologiques des aquifères

Régionalement, les aquifères sont représentés par les formations suivantes (cf. Figure 3-1) :

- Les alluvions de fond de vallée, regroupant pour le secteur d'étude les alluvions de la rivière Y, dont la partie inférieure, graveleuse ou sableuse, contient une nappe d'eau en communication avec celle des terrains inférieurs.
- Les formations du Sannoisien, qui contiennent une nappe libre (la formation de l'argile verte de Romainville représente un niveau imperméable qui marque le mur de cet aquifère).
- Les calcaires de Champigny représentent un deuxième système aquifère contenant une nappe généralement captive.

Dans le secteur du site d'étude, les limons des plateaux constituent avec la formation de Brie, un même ensemble aquifère (Mégny, 1979). La nappe de Brie est bien alimentée, et son niveau piézométrique monte dans les limons. La direction d'écoulement de cette nappe est globalement orientée vers le nord-ouest ; cependant au sud-est du site, cette nappe est fortement sollicitée par la topographie générale et le plongement structural vers la rivière Y. Cela se traduit par une dissymétrie prononcée des écoulements. Ces observations sont corroborées par la notice de la carte géologique du secteur, qui montre l'existence d'un dôme piézométrique à proximité du site.

Dynamique de la nappe

Le niveau de la nappe enregistre de fortes variations, d'environ 2 m sur la période 2006-2014 et au maximum de 1,2 m entre deux campagnes de mesures consécutives (septembre 2013 - février 2014). Cependant, comme en témoigne la Figure 3-3, ces variations ne suivent pas *stricto sensu* les saisons hydrologiques. Les Limons des plateaux en surface peuvent se comporter comme une surface imperméable, notamment en hiver. Lors d'hivers très pluvieux, les limons, imbibés à la fois par la remontée de la nappe de Brie et à la fois par les infiltrations sont rapidement gorgés d'eau. En période sèche, la dessiccation des limons entraîne la formation de fentes, ce qui permet aux

précipitations d'être facilement absorbées. Mégnien (1979) reporte des écoulements à la surface des Limons (ruissellement) de 0,1 à 15 % en période estivale et de 15 à 90 % en semestre hivernal. Par conséquent, la recharge de la nappe à l'aplomb du site est variable en fonction de la saison hydrologique et peut être très influencée par les précipitations.

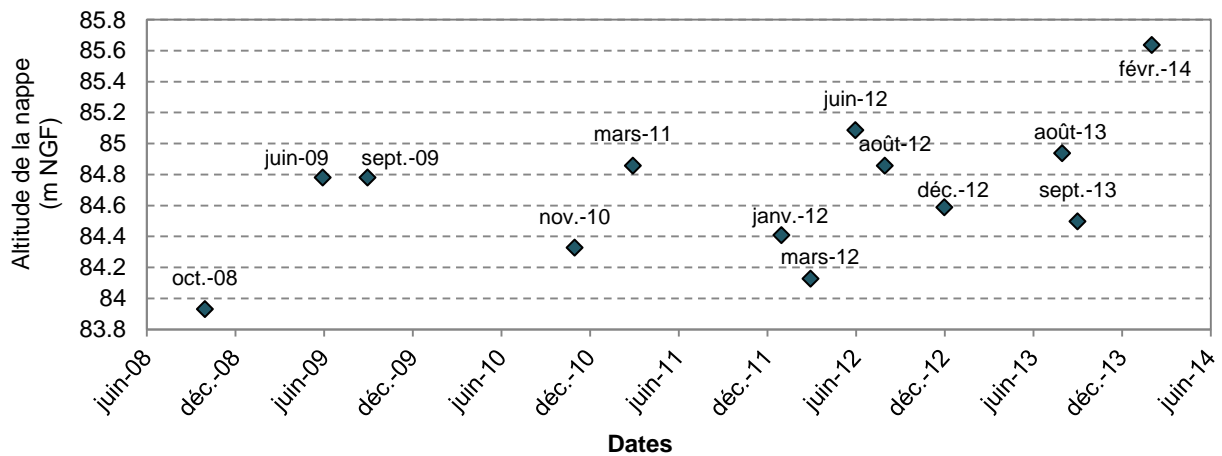


Figure 3-3 : Niveau de la nappe relevé en Pz2 sur plusieurs campagnes piézométriques entre octobre 2008 et février 2014.

Au niveau de l'ancien parc à cuves, le sens d'écoulement est globalement orienté vers le nord-ouest. On observe de manière générale, que la direction de l'écoulement est orientée d'environ 20° par rapport au nord en période de basses eaux (cf. Figure 3-4 a), et d'environ 40° par rapport au nord en période de hautes eaux (cf. Figure 3-4 b).

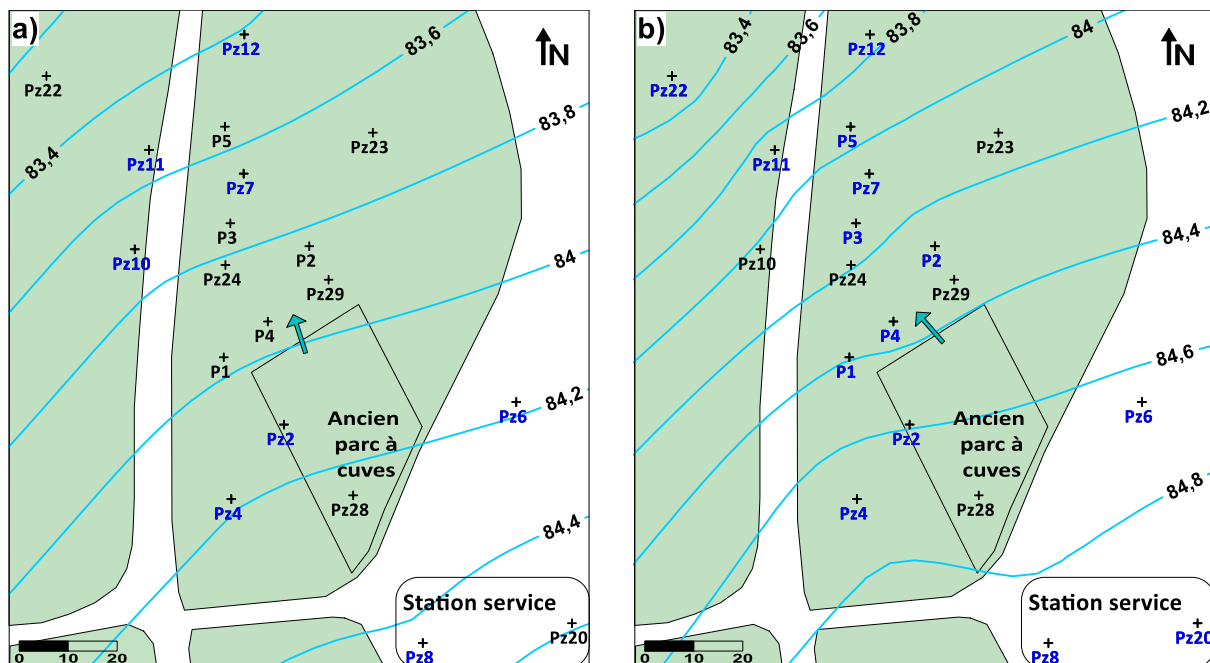


Figure 3-4 : a) Carte piézométrique en période de basses eaux (mars 2012) et b) Carte piézométrique en période de hautes eaux (décembre 2012).

NB : Les cartes piézométriques présentées Figure 3-4, ont été réalisées, à partir d'une interpolation de type krigeage, avec le logiciel SURFER. Les piézomètres en bleu sur la Figure 3-4 a) et b) ainsi que 5 piézomètres (6 pour la figure b) situés entre 30 et 230 m au nord-ouest de Pz22 et les 9 piézomètres (10 pour la figure b) situés entre 20 et 180 m au sud-est de Pz20, ont permis de définir ces cartes. Les

ouvrages dénommés avec le préfixe « Pz » font entre 64 et 83 mm de diamètre intérieur, et les ouvrages dénommés avec le préfixe « P » présentent des diamètres intérieurs de 112 mm.

La porosité efficace n'a pas été mesurée sur site. Si l'on considère, en première approximation, que dans la région étudiée, un hiver très pluvieux peut apporter entre 150 et 300 mm d'infiltration cumulée, et que la remontée de la nappe qui en résulte est de l'ordre de 1,2 m, on peut en déduire que la porosité efficace est comprise entre de 12 et 25 % (Mégnyen, 1979). En considérant une porosité cinématique de 15 % et une conductivité hydraulique de 8.10^{-6} m/s (cf. paragraphe suivant), alors la vitesse de la nappe est comprise entre 17 et 25 m/an.

Mesures de la conductivité hydraulique

Trois procédures différentes et complémentaires ont été appliquées afin d'évaluer le champ de perméabilité du site étudié :

- L'essai de choc hydraulique, ou slug-test en anglais, consiste à mesurer la perméabilité ou la transmissivité de l'aquifère au voisinage d'un ouvrage de type puits ou piézomètre. Le procédé consiste à abaisser (ou élever) rapidement le niveau d'eau dans un forage, et à mesurer la remontée (ou l'abaissement) subséquent du niveau de la nappe, jusqu'au retour au niveau initial (Bouwer, 1989). La baisse (ou l'élévation) instantanée du niveau d'eau a été provoquée en immergeant un objet de volume connu dans l'eau jusqu'à atteindre l'équilibre du niveau d'eau, puis à retirer rapidement cet objet (Bouwer and Rice, 1976; Papadopoulos et al., 1973). Ces essais ont permis d'obtenir un ordre de grandeur de la conductivité hydraulique dans huit ouvrages.
- Un essai de pompage, consiste à pomper dans un puits à un débit connu et à mesurer les rabattements dans le puits et dans les piézomètres situés à des distances connues du puits sollicité. Les différentes mesures prises dans le temps sont utilisées pour obtenir les caractéristiques hydrauliques de l'aquifère à l'aide des équations appropriées.
- Les essais par diagraphies conductimétriques, consistent à augmenter ou à diminuer la conductivité au sein de la colonne d'eau d'un ouvrage en injectant une solution de conductivité différente de celle de l'eau de la nappe (Flynn et al., 2004). La réalisation de diagraphies conductimétriques à différents moments sur un même puits permet d'apprécier l'évolution verticale de la conductivité. Cette évolution verticale induite par les flux horizontaux entrant dans le piézomètre, permet d'évaluer leur caractère homogène ou hétérogène. Les diagraphies conductimétriques constituent un bon outil de caractérisation de la perméabilité de milieux très hétérogènes, puisqu'elles fournissent deux types d'informations :
 - Qualitatives, en décrivant verticalement les variations des vitesses d'écoulements sur la hauteur de la zone crépinée, en mettant en évidence des horizons plus ou moins perméables.
 - Quantitatives, en permettant d'estimer des valeurs de conductivités hydrauliques pour chaque horizon mis en évidence (Flynn et al., 2004).

Au droit du site, la géologie est caractérisée par une forte hétérogénéité des terrains (cf. Figure 3-8 et Figure 3-17). La circulation de l'eau est par conséquent très complexe : dans les argiles à meulière et les limons, l'écoulement est extrêmement lent, mais il peut devenir plus rapide dans les bancs de meulière qui sont fracturés et les passées sableuses (Mégnyen, 1979). Les essais de perméabilité

réalisés sur certains piézomètres du site traduisent cette hétérogénéité, avec des valeurs qui peuvent varier d'un ordre de grandeur d'une zone à l'autre. Les résultats, présentés Figure 3-5, mettent en évidence une zone à l'ouest du site (P1 et Pz10) avec des perméabilités faibles de l'ordre de 4.10^{-6} m/s, et une zone à l'aval de l'ancien parc à cuves (P3, Pz7 et P5) avec des perméabilités plus élevées de l'ordre de 10^{-5} m/s. Les diagraphies au sel réalisées sur le site mettent en évidence une diminution régulière de la perméabilité avec la profondeur. Cependant, compte tenu de la faible perméabilité globale de l'aquifère, il est possible que les plus fortes concentrations en sels observées en profondeur soient la conséquence d'un effet densitaire dû au sel. Globalement, les essais par diagraphie n'ont pas mis en évidence la présence d'horizons à écoulements préférentiels sur la verticale.

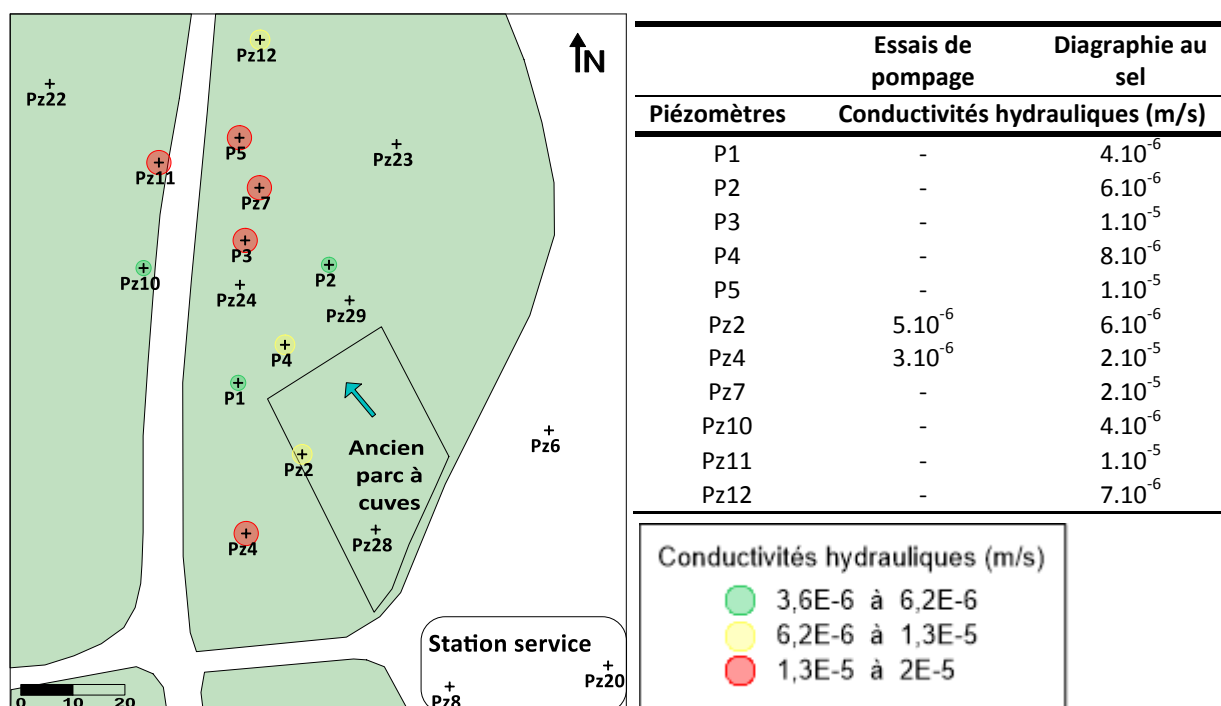


Figure 3-5 : A gauche : Carte présentant les conductivités hydrauliques mesurées sur site par les essais de diagraphies conductimétriques ; A droite : Tableau des valeurs de conductivités hydrauliques mesurées sur site par essais de pompage et diagraphies conductimétriques.

3.1.2 Origines et maitrises des sources de pollution

3.1.2.1 Historique

Entre juillet 1992 et décembre 1997, quatre déversements accidentels de gazole (GO) ont été recensés. L'incident le plus important est survenu en novembre 1996, suite au percement (probablement sous l'effet de la corrosion) de la canalisation souterraine de GO alimentant les postes de distribution (entre l'ancien parc à cuves et la station-service). Les pertes ont été estimées entre 25 et 30 m³. Du fait de la faible perméabilité des terrains encaissants, le produit a migré le long des réseaux enterrés. Le diagnostic réalisé en février 1997 montre une accumulation des hydrocarbures en poches en raison de la forte hétérogénéité des terrains rencontrés. Le produit a ensuite été remobilisé par la nappe présente à environ 3 m de profondeur sur le site. Afin de récupérer un maximum de produit, plusieurs opérations de pompage ont été réalisées de décembre 1996 à février 1997. La quantité de produit récupérée par ces opérations est de 10 m³.

En novembre 1997, un déversement d'hydrocarbures a été constaté dans un ruisseau rejoignant la rivière Y. Un écart de 9 m³ a été constaté dans les stocks de GO. Le curage du ruisseau et un barrage flottant sur la rivière ont été mis en place. Par la suite, en décembre 1997, des travaux de modernisation de l'ensemble des infrastructures pétrolières ont été engagés sur la station : l'ancien parc à cuves a été entièrement démantelé, et un nouveau parc a été installé à l'est des postes de distribution. Des travaux de dépollution ont consisté à l'excavation et au traitement in-situ des terres présentant des teneurs en HCT comprises entre 2 010 et 5 300 mg/kg MS. Pour des raisons techniques, l'excavation n'a pas pu être réalisée au-delà de 4 m de profondeur.

Les données historiques de déversements accidentels ne font état que de fuites de gazole. Cependant, les impacts en hydrocarbures, mais surtout en BTEX, observés dans les sols et les eaux souterraines, témoignent de pollutions par des essences ou supercarburants sans qu'un lien ne puisse être fait avec des événements accidentels recensés. Il apparaît donc qu'il y a probablement eu des fuites diffuses des cuves contenant de l'essence au niveau de l'ancien parc à cuves.

3.1.2.2 Sondages et analyses de sols

Entre septembre 2006 et juin 2012, trois campagnes d'analyses des sols ont été réalisées. Les zones des postes de distribution et de l'ancien parc à cuves ont été investiguées. Seuls les résultats d'analyses des sondages situés dans la zone de l'ancien parc à cuves sont présentés dans cette partie.

En septembre 2006, des sols ont été prélevés en six endroits différents à l'emplacement des anciennes cuves de stockages. Les sols prélevés au niveau du sondage S6 présentent un impact en BTEX à 4 m de profondeur (cf. Figure 3-6). Aucun impact en BTEX n'a été mesuré sur les cinq autres sondages, situés au sud du sondage S6, et qui ont fait l'objet de prélèvement à 3 m et 4 m de profondeur (résultats non présentés).

En octobre 2010, des analyses de sols ont été réalisées lors de l'implantation de trois piézomètres et d'un piézair. Les sols des sondages S10, S11 et S12, correspondant aux piézomètres Pz10, Pz11 et Pz12 ne montrent aucun impact en hydrocarbures. Le dernier sondage, S2, a été installé à l'aval immédiat de l'ancien parc à cuves. Les analyses montrent une pollution des sols en BTEX entre 2 et 4 m de profondeur (cf. Figure 3-6) ainsi qu'en hydrocarbures lourds (HCT C10-C40) entre 2 et 3 de profondeur (de 200 à 450 mg/kg MS).

Dans le cadre du projet BIOPHY, huit sondages de sols en carottage sonique sous gaine et un sondage à la pelle mécanique ont été réalisés. Cette méthode permet d'éviter le remaniement des terrains et la volatilisation des contaminants, et notamment des BTEX. Les échantillons de sols ont été analysés selon le protocole Macaoh (Côme et al., 2007b), qui préconise une extraction au méthanol sur site pour éviter la perte des composés volatils tels que les BTEX. L'implantation des sondages S8, S9, S10, S11, S12 et S13 (correspondant respectivement aux piézomètres Pz20, P1, P2, P3, P4 et P5) ainsi que les sondages S2', S6' et S7 et les résultats d'analyses associés à ces points sont présentés Figure 3-6.

Les résultats montrent une pollution des sols en BTEX, à l'aval de l'ancien parc à cuves, au droit des sondages S9/P1 et S12/P4, et dans une moindre mesure au niveau de S11/P3 et S2'. On note aussi une contamination des sols en benzène au niveau des postes de distribution, au droit du sondage S8/Pz20.

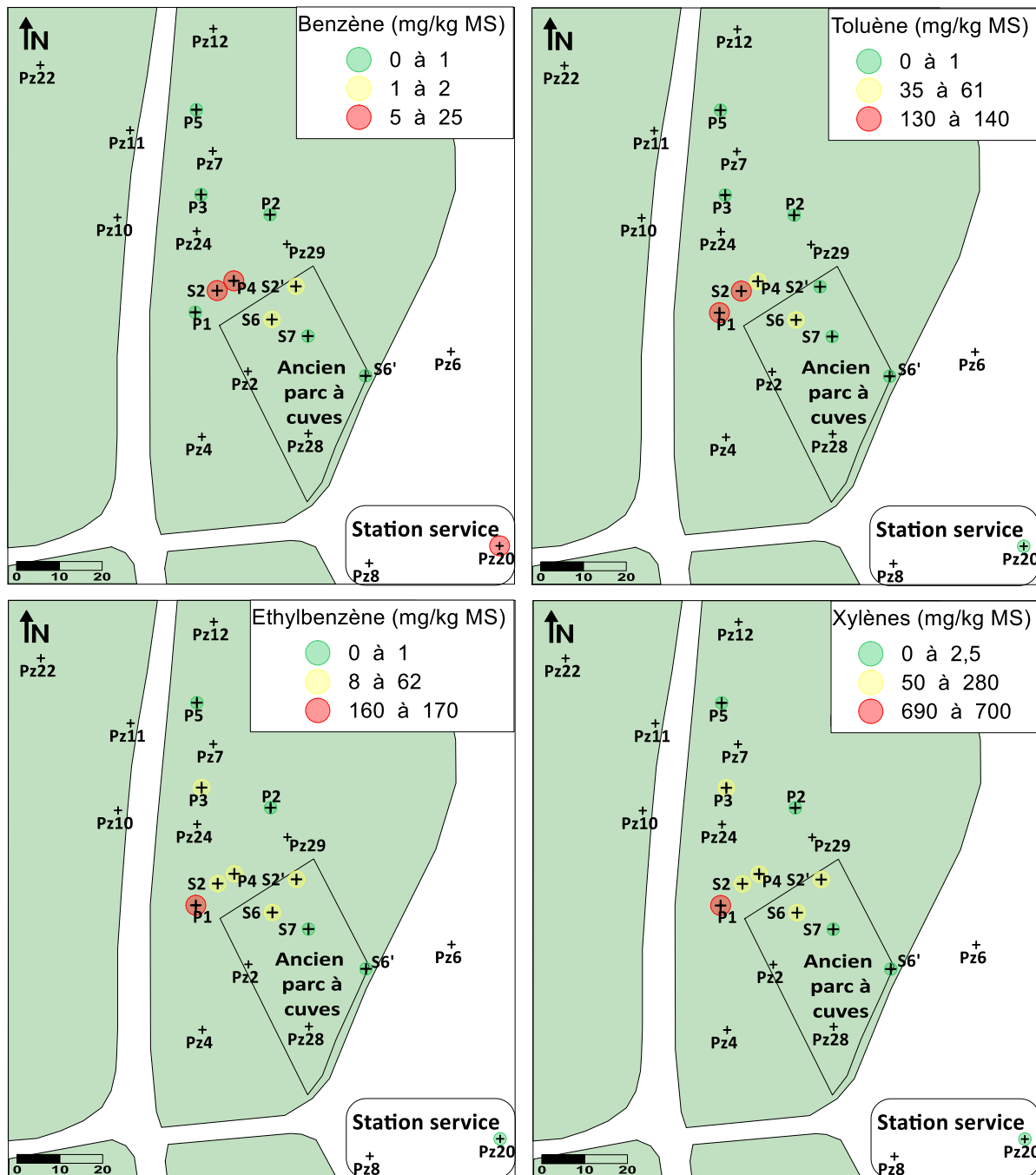


Figure 3-6 : Teneur en BTEX de sols prélevés en septembre 2006 pour S6, en octobre 2010 pour S2 et en juin 2012 pour S2', S6', S7, S8/Pz20, S9/P1, S10/P2, S11/P3, S12/P4 et S13/P5 entre 3 et 4 m de profondeur, excepté pour S10/P2 et S13/P5 ainsi que pour S12/P4 (uniquement pour le benzène) entre 4,5 et 5 m de profondeur.

Des analyses concernant les additifs tels que l'ETBE et le MTBE ont été effectuées. Seuls les sols du sondage S8/Pz20 situé au niveau des postes de distribution présentent une pollution au MTBE et à l'ETBE entre 2 et 3,5 m de profondeur, respectivement de l'ordre de 2,46 et 0,25 mg/Kg MS (résultats non présentés).

Une pollution aux hydrocarbures lourds (HCT C10-C40) a été mise en évidence entre 2,5 et 3,5 m de profondeur, à hauteur de 8 900 et 2 300 mg/kg MS au droit des sondages S8/Pz20 et S6, et dans une moindre mesure en S7 et S9/P1, entre 3 et 4 m de profondeur (environ 1 300 et 1 000 mg/kg MS respectivement) (résultats non présentés).

Ces observations mettent en évidence deux types de contamination en hydrocarbures pétroliers : (i) en HCT C10-C40 et en benzène au niveau des postes de distribution et (ii) en BTEX au droit et à l'aval immédiat de l'ancien parc à cuves. Dans ce travail nous étudierons plus précisément cette dernière pollution.

NB : La teneur en BTEX des sols est déterminée par extraction méthanolique (réalisée en laboratoire en septembre 2006 et octobre 2010, et sur site en juin 2012) suivie d'une analyse par espace de tête statique et dosage par GC/MS⁷ selon la norme NF ISO 22155 mise en œuvre par un laboratoire extérieur privé. L'incertitude analytique sur la mesure est de 45 %. Les hydrocarbures totaux (HCT C10-C40) ont été analysés par un laboratoire extérieur privé selon la norme NF ISO 16703 en septembre 2006 et octobre 2010 et par extraction à l'hexane et l'acétone et dosage par GC/FID⁸ selon la norme NF ISO 14039 en juin 2012. L'incertitude analytique sur la mesure est de 19 %.

3.1.2.3 Localisation de la zone source résiduelle

La présence d'hydrocarbures dans les sols a pu être mise en évidence, entre 2006 et 2012, sur les sondages S6, S2, S9/P1, S11/P3 et S12/P4. De plus, la réalisation d'une tranchée drainante et de puits en juillet 2013 (cf. paragraphe 3.2) ont mis en exergue la présence d'hydrocarbures en aval de l'ancien parc à cuves.



Figure 3-7 : Traces d'hydrocarbures relevées dans les sols lors de la réalisation du sondage S12 en juin 2012 (photo du haut) et d'une tranchée drainante en juillet 2013 (photo du bas à gauche) et précision du contexte géologique (photo du bas à droite).

⁷ Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry ou GC-MS).

⁸ Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (en anglais Gas chromatography / flame ionization detector ou GC/FID).

Lors des campagnes terrain de juin 2012 et juillet 2013, des indices visuels, illustrés Figure 3-7, montrent clairement l'imprégnation des sols en hydrocarbures sous forme de taches centimétriques à décimétriques disséminées sans lien apparent avec la lithologie entre 3 et 5 m de profondeur. La tranchée drainante est localisée à l'aval immédiat de la coupe BB' présentée Figure 3-8 (la nature de cette tranchée sera précisée au paragraphe 3.2).

La localisation des indices de type organoleptiques, analyses PID⁹ et analyses en laboratoire (présentées au paragraphe précédent) mis en évidence au cours des investigations menées sur le site depuis septembre 2006 sont présentées Figure 3-8. Ces indices font état de la présence d'hydrocarbures dans les sols sous ses différentes formes : phase gazeuse, phase solide (adsorbé), phase liquide (dissous) et phase organique (pure). La distinction entre ces différentes phases est souvent délicate. Néanmoins, d'après ces données, la zone source résiduelle s'étend vraisemblablement sur une surface d'environ 900 m², illustrée sur la carte présentée Figure 3-8, entre 3 et 5 m de profondeur. Cependant on note la présence de BTEX, *a priori* sous forme dissoute, en profondeur dans l'aquifère, que ce soit au niveau de la zone source résiduelle (en P4) ou le long de l'écoulement de la nappe (de P3 à Pz12).

3.1.2.4 Quantité de contaminants dans la zone source résiduelle

L'analyse d'un échantillon de sol permet de déterminer la concentration totale en composés de type hydrocarbures présents potentiellement sous différentes formes : gazeuse, solide (adsorbé), liquide (dissous) et organique (pure). Dans le cas d'une zone source présentant de fortes saturations en composés organiques (1% en ordre de grandeur), alors il est possible de négliger les masses de polluant présentes dans les phases aqueuse et gazeuse par rapport à la masse de phase organique (Côme et al., 2007a). Cependant la part entre les hydrocarbures adsorbés et en phase organique dans les sols est difficile à déterminer. Par conséquent, les saturations en hydrocarbures au niveau de la zone source sont calculées sur la base des quantités d'hydrocarbures adsorbés et/ou en phase organique présentes dans les sols.

En utilisant les hypothèses précitées, les saturations en hydrocarbures sont calculées à partir de la relation suivante :

$$\theta_{\beta} = \frac{\rho_s}{\rho_o} \times \frac{C_t}{\omega_t} \quad (3.1)$$

avec θ_{β} la saturation de la phase organique [-], ρ_s la masse volumique apparente du sol [ML⁻³], ρ_o la masse volumique de la phase organique [ML⁻³], C_t la concentration totale en composés dans les sols par unité de poids brut de sol [MM⁻¹] et ω_t la porosité totale [-].

La porosité totale et la masse volumique de la phase organique (essence) ont été estimées à partir de la base de données du logiciel API Interactive LNAPL Guide(API, 2004) pour des limons et argiles sableux.

⁹ Détecteur à photo-ionisation (PID), appareil portable qui fournit une indication semi-quantitative sur la présence de composés volatils dans un échantillon de sols.

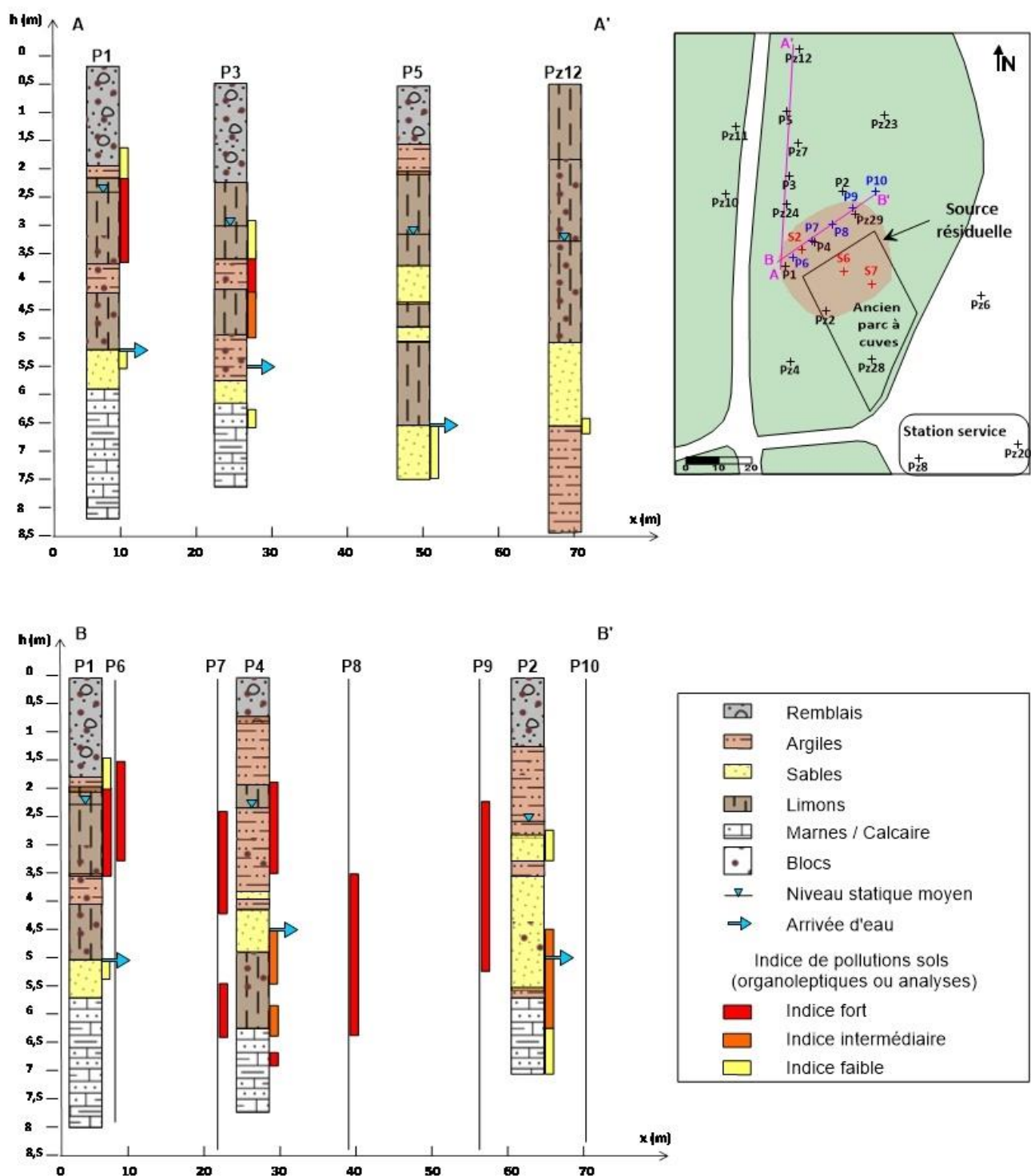


Figure 3-8 : Coupes géologiques AA' et BB', dont la localisation est précisée sur la carte en haut à droite, présentant le contexte géologique hétérogène au niveau du site et la localisation des indices de pollution des sols relevés soit par des analyses de sols soit par des observations organoleptiques.

La masse volumique apparente du sol a été estimée à partir de la relation suivante :

$$\rho_s = 2.65 \times (1 - \omega_t) \quad (3.2)$$

L'ensemble des paramètres utilisés pour le calcul de la saturation en hydrocarbures dans les échantillons de sols, est présenté Tableau 3-1.

| | |
|--|------|
| Masse volumique apparente du sol (kg/m ³) | 1590 |
| Masse volumique de la phase organique (kg/m ³) | 730 |
| Porosité totale (%) | 40 |

Tableau 3-1 : Masse volumique apparente et porosité totale du sol étudié et masse volumique de l'essence.

Les saturations en hydrocarbures dans les sols calculés estimées à partir des analyses de sols sont présentées Tableau 3-2.

| Sondages | Altitude (mNGF) | Saturation hydrocarbures (%) |
|---------------|-----------------|------------------------------|
| S6 (2006) | 84,9 | 1,1 |
| S2 (2010) | 85,1 – 83,6 | 1,6 |
| P1/S9 (2012) | 84,1 – 83,7 | 2,4 |
| P4/S12 (2012) | 84,4 – 83,7 | 0,6 |
| S2' (2012) | 85,9 | 0,5 |

Tableau 3-2 : Saturations en hydrocarbures estimées à partir des analyses de sols.

A partir des sondages de sols réalisés entre septembre 2006 et juin 2012 et d'une interpolation spatiale, le volume d'hydrocarbures dans les sols est estimé à 6,5 m³. Aucune donnée historique ne permet de vérifier ces résultats. De plus il existe plusieurs incertitudes liées à :

- L'interpolation spatiale.
- L'absence d'analyses des sols dans la zone située aux alentours du piézomètre Pz29, et plus généralement la faible quantité de sondages disponibles.
- L'estimation de la porosité totale, qui a un impact direct sur les valeurs de saturation.
- L'utilisation d'analyses provenant de sondages réalisés en 2006 et en 2009. Il est possible que la concentration dans les sols en hydrocarbure ait évolué depuis cette date.

Ces calculs font état de nombreuses hypothèses, et sont donc à considérer prudemment, mais peuvent servir de point de départ pour une étude de modélisation.

3.1.3 Dynamique du panache de composés dissous

Des campagnes de prélèvements et d'analyses des eaux souterraines représentatives (en termes de nombre d'ouvrage prélevés) ont été réalisées en juin 2012, décembre 2012, septembre 2013 et février 2014. A noter, qu'entre les campagnes de décembre 2012 et septembre 2013, 4 ouvrages de surveillances supplémentaires ont été installés (cf. Figure 3-9). Aussi, les campagnes de septembre 2013 et février 2014 ont été mises en œuvre après l'installation des ouvrages de traitement par biodégradation *in situ* (présenté au paragraphe 3.2). Le traitement a été initié en avril 2014. Le programme de surveillance avant la phase de traitement consistait en la réalisation de :

- Diagraphies des paramètres physico-chimiques (pH, rédox, oxygène dissous, conductivité électrique).
- Prélèvements des eaux et réalisation d'analyses :
 - Hydrocarbures pétroliers (BTEX et HCT C10-C40).
 - Accepteurs d'électrons (nitrates, sulfates, fer, manganèse).
 - Alcalinité (uniquement en septembre 2013 et février 2014).

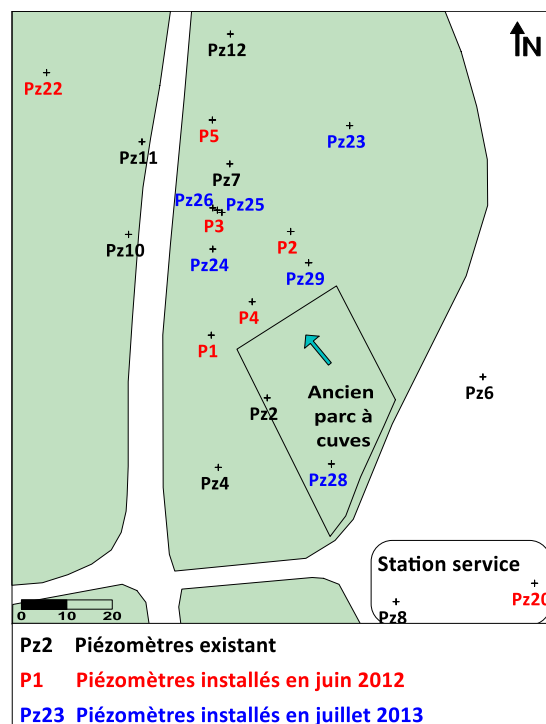


Figure 3-9 : Localisation et dates de réalisations des ouvrages de surveillance du site d'étude (NB : Pz25 et Pz26 n'ont pas été utilisés comme ouvrages de surveillance).

NB : La teneur en BTEX dans les eaux a été analysée par espace de tête statique et dosage par GC/MS selon la norme NF ISO 11423-1 par un laboratoire extérieur privé. Les hydrocarbures totaux (HCT C10-C40) ont été analysés par un laboratoire extérieur privé par extraction liquide/liquide et dosage par GC/FID selon une méthode interne établie à partir de la norme NF EN ISO 9377-2 (prise d'essai réduite). L'incertitude analytique sur la mesure est comprise entre 30 et 50 %.

3.1.3.1 Concentration en hydrocarbures pétroliers dans les eaux

Les concentrations en benzène dans les eaux souterraines, en Pz2, enregistrent une diminution à long terme ainsi que d'importantes variations saisonnières, qui peuvent être en partie corrélées avec le niveau d'eau de la nappe. Cette relation enregistrée en Pz2 (piézomètre suivi régulièrement depuis aout 2004) est présentée Figure 3-10 .

Cependant, sur la base des quatre campagnes de suivi, les variations des concentrations en BTEX dans les ouvrages P1, P2, P3, P4 et Pz29 sont plus fortes que celles enregistrées en Pz2. Les nombreux travaux effectués en juin 2012 et en juillet 2013 (forages d'ouvrages supplémentaires et réalisation d'une tranchée) à proximité de ces ouvrages ont pu perturber le milieu. Par conséquent, les concentrations indiquées sur les cartes présentées Figure 3-11, sont les concentrations en BTEX jugées représentatives en combinant la connaissance du site pour les ouvrages cités ci-dessus et les concentrations moyennes des quatre campagnes pour les autres ouvrages.

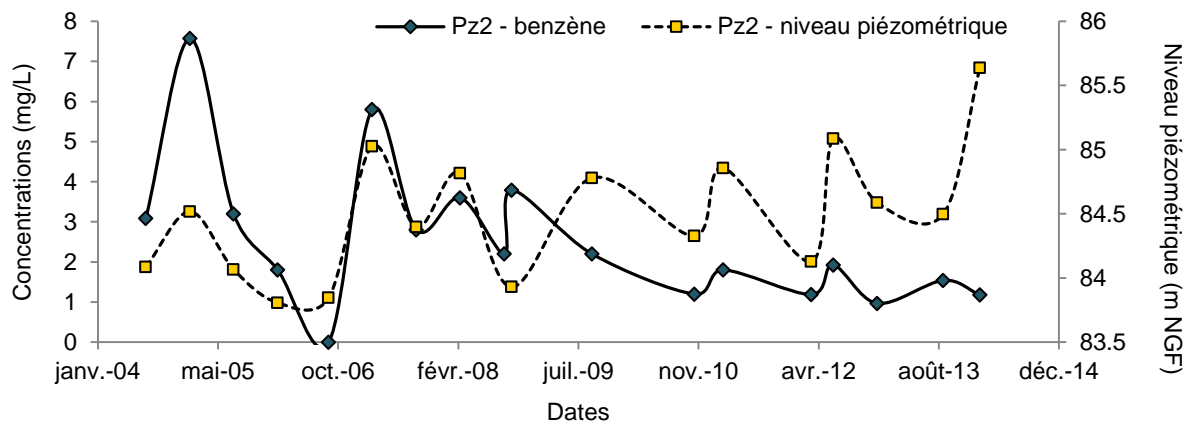


Figure 3-10 : Corrélation entre les concentrations en benzène et le niveau piézométrique de la nappe en Pz2 entre août 2004 et février 2014.

Benzène

Les plus fortes concentrations en benzène sont enregistrées au niveau du piézomètre P4 à hauteur de 10 mg/L. En aval direct de P4, le panache de benzène se dirige vers P3 (concentrations de l'ordre de 4 mg/L) puis vers Pz11 (concentrations de l'ordre de 3 mg/L). En aval direct de Pz11, se trouve le piézomètre Pz22 qui ne présente pas de pollution notable en benzène (de l'ordre de 1 µg/L).

Historiquement (depuis août 2004), le piézomètre Pz2 était le plus impacté en benzène. Depuis octobre 2008, les concentrations en benzène observées en Pz2 diminuent (cf. Figure 3-10). Le piézomètre Pz10 situé à l'aval hydraulique direct de Pz2 présente également une baisse des concentrations en benzène depuis sa mise en place en novembre 2010 (résultats non présentés). Ces observations sont également valables en ce qui concerne le toluène.

Toluène

Les plus fortes concentrations en toluène sont situées en Pz2 à hauteur de 3 mg/L. En aval direct de Pz2, le panache de toluène est très hétérogène et présente des concentrations en P4 et Pz29 globalement inférieure à celles enregistrées en P2 et P3. Au niveau des ouvrages P5, Pz10 et Pz11 les concentrations en toluène sont faibles (inférieure à 100 µg/L) et sont inférieures à la limite de quantification (1 µg/L) en Pz12, Pz22 et Pz23.

Ethylbenzène

Les plus fortes concentrations en éthylbenzène sont situées en P1 à hauteur de 1,2 mg/L. Dans les ouvrages P2, P3, P4 et Pz29 les concentrations en éthylbenzène sont très variable et quasi similaires (cf. Figure 3-12). Au niveau des ouvrages P5 et Pz11 les concentrations en éthylbenzène sont faibles (inférieures à 100 µg/L) et sont inférieures à la limite de quantification (1 µg/L) en Pz12 et Pz23.

Xylènes

Les plus fortes concentrations en xylènes sont situées en P1 à hauteur de 5,5 mg/L. Dans l'ouvrage P2, les concentrations en xylènes sont plus fortes qu'en P4 et Pz29 situés en amont. Au niveau des ouvrages Pz10, Pz11 et Pz22 les concentrations en xylènes diminuent fortement (inférieures à 100 µg/L) et sont inférieures à la limite de quantification (1 µg/L) en Pz10, Pz11 et Pz22.

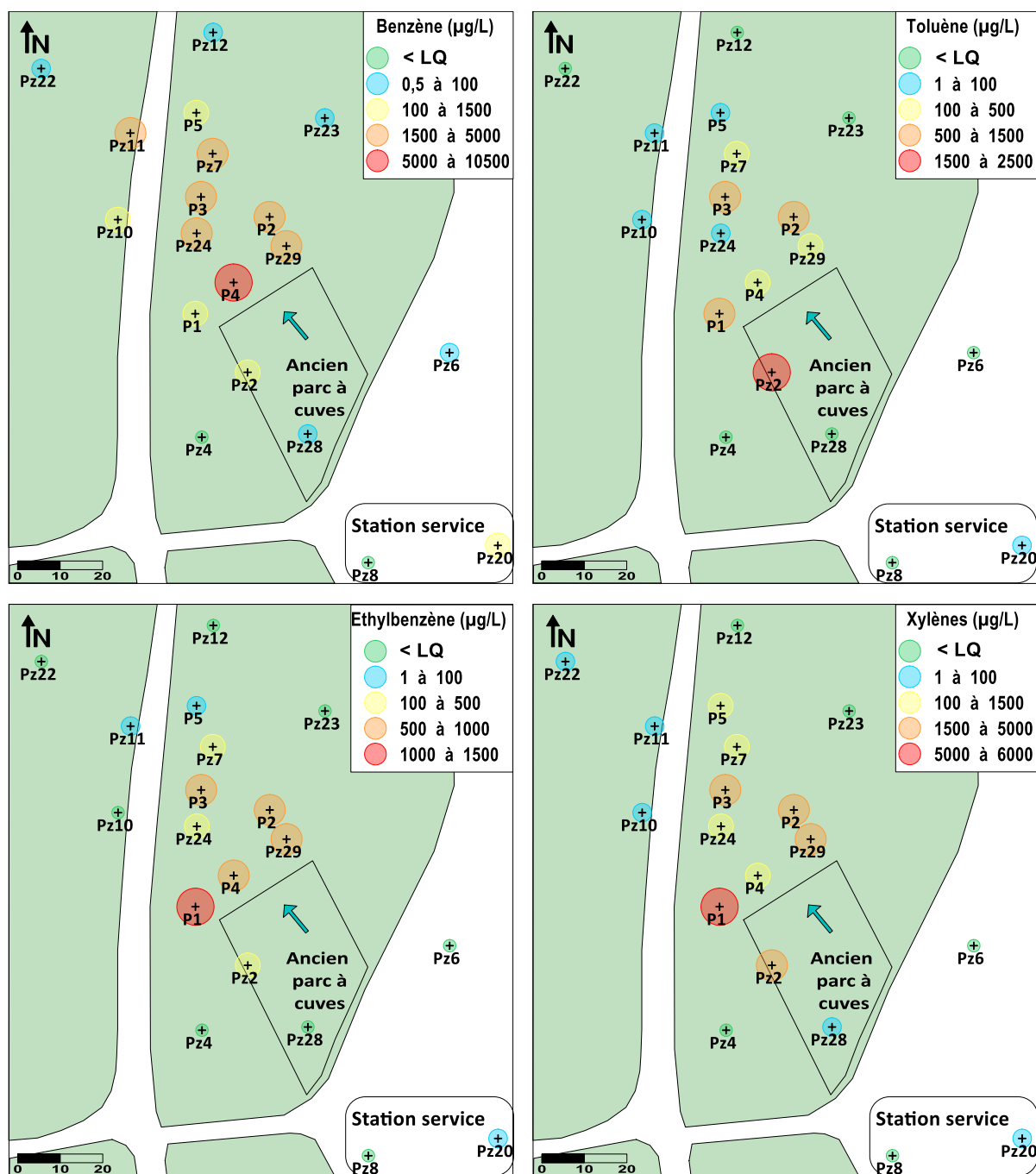


Figure 3-11 : Concentrations représentatives ou moyennes en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans les eaux du site avant la phase de traitement entre juin 2012 et février 2014 (les limites de quantification (LQ) sont de 0,5 µg/L pour le benzène et de 1 µg/L pour les TEX).

Les concentrations en BTEX dans la zone supposée de la source résiduelle (P1, P2, et P4) et en P3 présentent de fortes variations. Des graphiques témoignant de ces variations, entre juin 2012 et février 2014, sont présentés Figure 3-12. Les variations les plus notables concernent les concentrations dans les ouvrages P3 et P4 Pz29 après les travaux de juillet 2013. Ces variations sont clairement corrélées avec la perturbation du milieu à proximité immédiate de ces ouvrages.

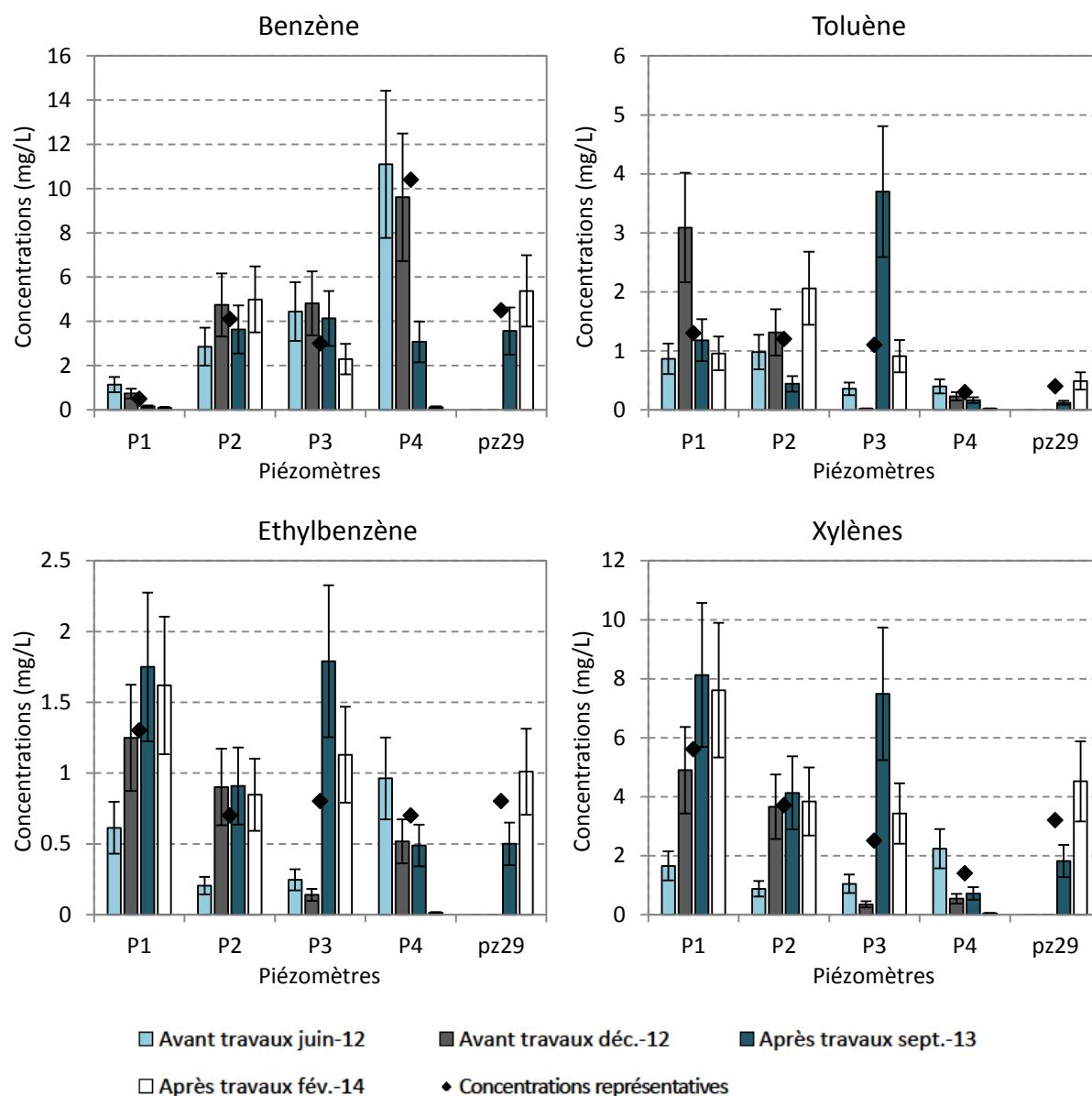


Figure 3-12 : Variations des concentrations en BTEX avec une barre d'erreur de 30% (erreur analytique fournie par le laboratoire d'analyse) dans les ouvrages P1, P2, P3, P4 et pz29 entre juin 2012 et février 2014 et concentrations représentatives retenues (losanges).

Hydrocarbures totaux (HCT C10 - C40) & MTBE

Les concentrations en hydrocarbures totaux (HCT C10-C40) et en MTBE, présentées Figure 3-13, sont les concentrations moyennes sur la base des quatre campagnes d'analyses réalisées entre juin 2012 et février 2014. On note l'absence d'ETBE dans les eaux souterraines au niveau de l'ancien parc à cuves.

Les concentrations en HCT C10-C40 et en MTBE sont respectivement inférieures à 1 mg/L et 100 µg/L au niveau de l'ancien parc à cuves pour l'essentiel. Les plus fortes concentrations en HCT C10-C40 et en MTBE sont rencontrées en Pz20 au niveau des postes de distribution. En effet, une seconde source de pollution a été identifiée aux niveaux des postes de distribution. En novembre 2009, une campagne d'analyse isotopique a mis en évidence l'absence de lien entre les pollutions constatées au

niveau des postes de distribution et de l'ancien parc à cuves (signatures isotopiques des TEX différentes)(Blessing and Saada, 2013).

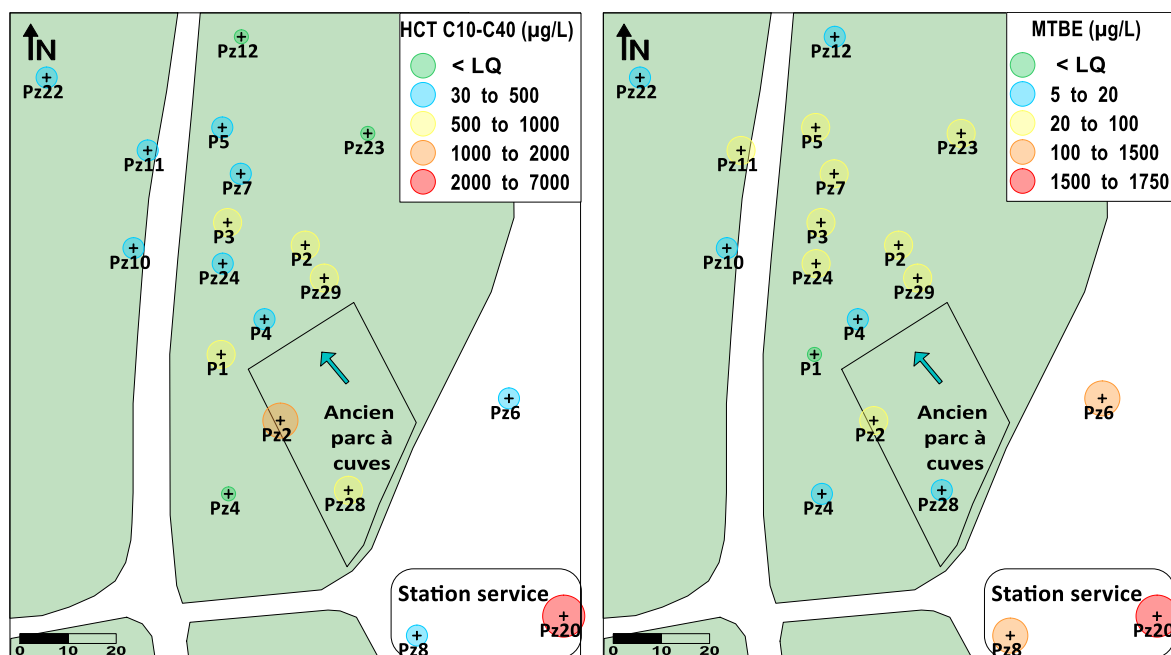


Figure 3-13 : Concentrations moyennes en HCT C10-C40 (à gauche) et en MTBE (à droite) dans les eaux du site avant la phase de traitement entre juin 2012 et février 2014 (la limite de quantification (LQ) est de 30 µg/L pour les HCT C10-C40 et de 5 µg/L pour le MTBE).

Bilan des données

Les principaux composés présents dans les eaux souterraines du site étudié sont les BTEX. Par conséquent, ces composés qui présentent une solubilité, une mobilité et une toxicité relativement fortes seront les composés principalement suivis lors de la phase de traitement. Les teneurs en HCT C10-C40 et en MTBE au niveau du site seront également suivis pour vérifier leurs évolutions. Les concentrations en BTEX, HCT-C10-C40 et MTBE seront également contrôlées régulièrement en Pz28 et/ou Pz20 afin de s'assurer que la source de pollution résiduelle au niveau des postes de distribution n'alimente pas le panache de contaminants au niveau de l'ancien parc à cuves.

On note des variations saisonnières et une évolution à long terme des concentrations en benzène dans l'ouvrage Pz2. Les concentrations en TEX ne présentent pas de variation à long terme claire. Aussi, il est difficile de voir une corrélation entre les niveaux de la nappe et les variations de concentrations de ces composés.

Les ouvrages situés à proximité de la zone source (P1, P2 et P4) et l'ouvrage P3 pour lequel nous disposons de quatre campagnes d'analyses présentent de fortes variations de concentrations. Ces variations, différentes suivant les composés (B, T, E ou X), n'ont pas pu être corrélées à des variations du niveau de la nappe. Elles sont de toute évidence liées à la perturbation du milieu à proximité immédiate de ces ouvrages causée par les travaux.

On remarque également sur la Figure 3-11 que les concentrations les plus fortes se situent en P4 pour le benzène, en Pz2 pour le toluène et en P1 pour l'éthylbenzène et les xylènes. Cela peut être la conséquence d'une forte hétérogénéité de la distribution des contaminants en zone source.

Les ouvrages situés plus à l'aval présentent des variations de concentrations de faibles amplitudes entre les campagnes de prélèvements. Ces variations n'ont pas pu être corrélées à des hydrodynamiques et sont probablement la conséquence d'erreurs analytiques et/ou de prélèvements.

3.1.3.2 Prélèvements multi-niveaux

Des prélèvements multi-niveaux ont été réalisés afin de déterminer la répartition verticale des BTEX dans la nappe. Les piézomètres P1 et P4 sont crépinés en multi-niveaux sur le site selon la configuration présentée en Figure 3-14. Le protocole de prélèvement mis en œuvre est le suivant :

- Purge de l'ouvrage.
- Prélèvement sans packer (dit « all »).
- Prélèvement du supra puis de l'inter (pour P4) et enfin d'infra avec l'utilisation de packers.

Les écarts de concentrations en BTEX observés à différentes profondeurs sur les prélèvements multi-niveaux peuvent être considérés comme non représentatifs d'eau compte tenu de l'erreur analytique (au minimum de 30 % selon le laboratoire d'analyse). La concentration en BTEX est donc considérée comme homogène sur toute la hauteur de la colonne. On peut observer une légère différence entre le prélèvement « all » qui donne en général des valeurs plus élevées que les autres, résultat difficile à interpréter en termes de gradient vertical.

NB : A cause des différences importantes des concentrations entre le benzène et les TEX en P4, une échelle logarithmique a été utilisée pour représenter les concentrations dans cet ouvrage sur la Figure 3-14.

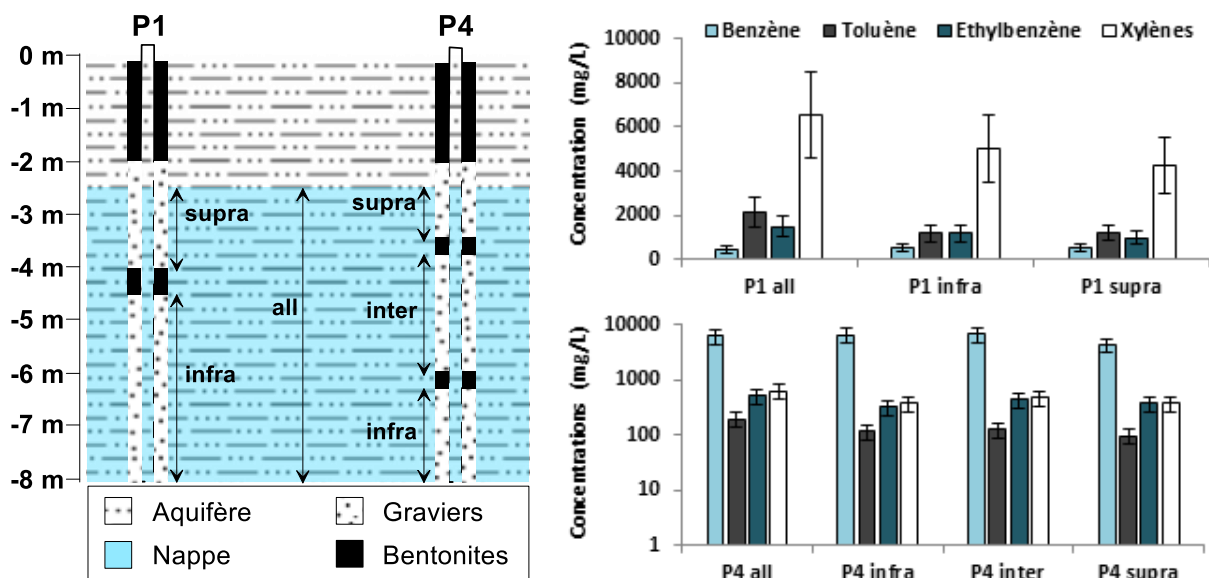


Figure 3-14 : Concentration des BTEX avec une barre d'erreur de 30% (correspondant à l'erreur analytique fournie par le laboratoire d'analyse) sur la verticale en P1 et P4 (Attention : l'échelle des concentrations pour l'ouvrage P4 est logarithmique afin de faciliter la lecture du graphique).

3.1.3.3 Biodégradation naturelle des hydrocarbures pétroliers dans les eaux

La biodégradation des hydrocarbures pétroliers, et notamment des BTEX, a pu être mise en évidence sur le site à partir d'un bilan des accepteurs d'électrons présents dans les eaux souterraines.

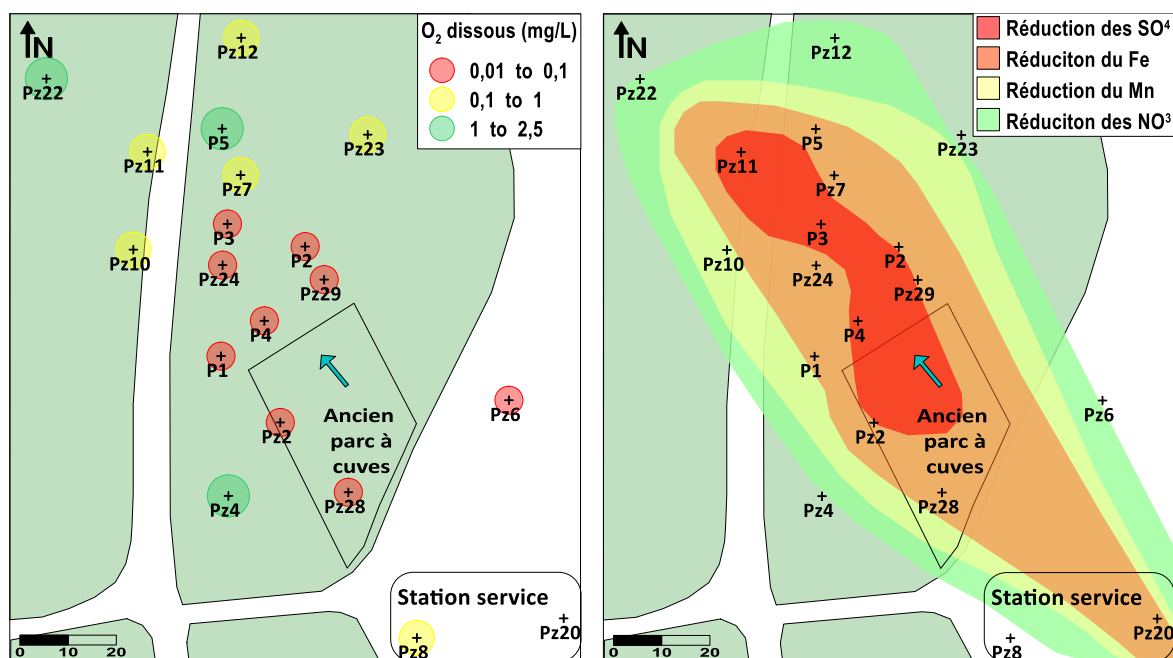


Figure 3-15 : A gauche : concentrations moyennes en O₂ dissous à 3 m de profondeur sous le niveau statique, relevées en septembre 2013 et février 2014 ; A droite : zone rédox de biodégradation des hydrocarbures pétroliers établie à partir des concentrations en sulfates, fer II, manganèse II et nitrates mesurées dans les eaux entre juin 2012 et février 2014.

Les concentrations en oxygène dissous, présentées Figure 3-15 (à gauche), sont mesurées à l'aide d'une sonde à diagraphie directement introduite dans les ouvrages du site. Une eau est considérée comme anoxique lorsque les teneurs en oxygène dissous sont inférieures à 0,1 mg/L. On note l'absence d'oxygène dans les piézomètres situés au droit et à l'aval immédiat de l'ancien parc à cuves et des teneurs en oxygène faible (< 2,5 mg/L) pour les piézomètres situés plus en aval. Les concentrations en nitrates, fer II, manganèse II et sulfates mesurées dans les eaux souterraines du site ont permis de définir les zones rédox de biodégradation des hydrocarbures. Les mécanismes de biodégradation existant au sein du panache de contaminants sont présentés Figure 3-15 (à droite).

Les conditions géochimiques mettent en évidence des phénomènes de biodégradation naturelle des hydrocarbures pétroliers dans les eaux, avec une zonation observée sur d'autres sites, montrant des conditions plus réductrices au cœur du panache. Dans le cadre du projet ATTENA, les taux de biodégradation moyen estimés sont d'environ 40 % pour le benzène et d'environ 70 % pour le toluène (Verardo et al., 2013).

3.1.4 Dynamique du panache de composés gazeux

En mai 2011, des gaz ont été prélevés en tête de piézomètre à différentes profondeurs (en surface des ouvrages et à 20 cm au-dessus de la colonne d'eau) et dans un piézair PzA2 (cf. Figure 3-16). L'échantillonnage de l'air en tête de piézomètre et du sol (PzA2) a été réalisé en sortie de pompe, sur un sac à enveloppe en polymère relativement inerte vis-à-vis des COV, de type Tedlar®. Le contenu du sac est ensuite injecté dans un chromatogramme terrain (Agilent 3000).

Les analyses montrent la présence de benzène et de toluène sous forme gazeuse dans la zone non saturée en PzA2. Le xylène et l'éthylbenzène sont retrouvés en moindre proportion. On note également la volatilisation du benzène et du toluène depuis le piézomètre (quasi-absence de frange capillaire) en Pz7 et Pz11, et en moindre proportion en Pz2 et Pz12. La Figure 3-16 montre la

répartition des concentrations en benzène et en toluène dans les piézomètres et dans le piézair PzA2 dans les gaz prélevés à 20 cm au-dessus de la nappe.

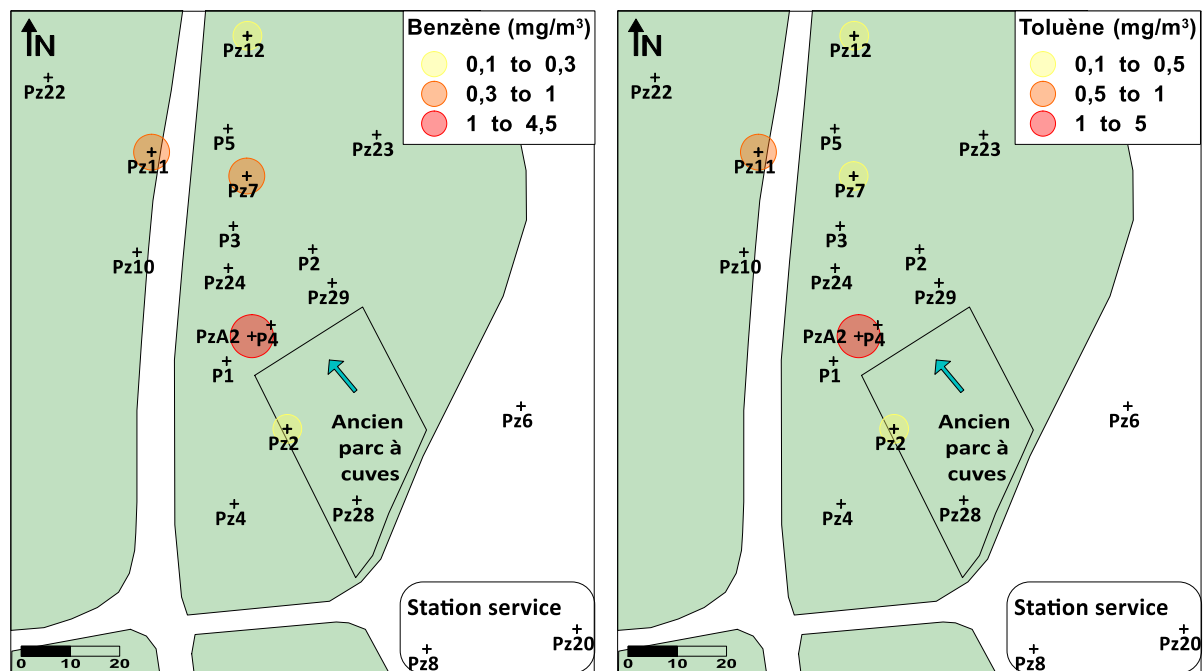


Figure 3-16 : Concentrations en benzène et toluène gazeux dans le piézair PzA2 et dans les piézomètres Pz2, Pz7, Pz11 et Pz12 en mai 2011.

3.1.5 Etude de vulnérabilité du milieu

L'étude de vulnérabilité des milieux vise à identifier les possibilités de transfert des pollutions et les usages réels des milieux concernés.

La nappe supérieure présente au droit du site constitue un vecteur potentiel de transfert d'une éventuelle contamination par des d'hydrocarbures vers l'aval hydraulique, soit vers le nord-ouest du site. Les captages AEP recensés dans la zone d'étude sont considérés comme non vulnérables du fait de leur position hydraulique par rapport au site (en amont à plus de 2,5 km ou indépendante). De plus, la majorité des captages exploitent l'Eocène et l'Albien, ressources protégées notamment par l'argile verte de Romainville. Trois captages AEI et un puits individuel sont situés en position hydraulique aval par rapport au site. Compte tenu de leurs distances par rapport au site (plus de 2 km) et de la faible perméabilité du milieu, ces captages sont considérés comme non vulnérables vis-à-vis d'une pollution issue du site étudié.

Les polluants étudiés étant des composés organiques volatils, la zone non saturée, d'une épaisseur d'environ 3 m, constitue une voie de transfert des polluants sous forme gazeuse vers la surface. A l'aval hydraulique (à environ 250 m du site) se trouve une zone commerciale. Les cibles potentielles sont les travailleurs qui peuvent potentiellement être exposés à d'éventuelles émissions dans l'air depuis le panache gazeux en BTEX. Cependant ces cibles sont considérées comme non vulnérables vis-à-vis des émissions gazeuses en BTEX provenant de la zone source résiduelle et du panache de contaminants dissous, compte tenu de leurs caractéristiques actuelles.

3.1.6 Schéma conceptuel

L'ensemble des travaux de caractérisation résumés ci-dessus a permis l'élaboration du schéma conceptuel du site, présenté Figure 3-17.

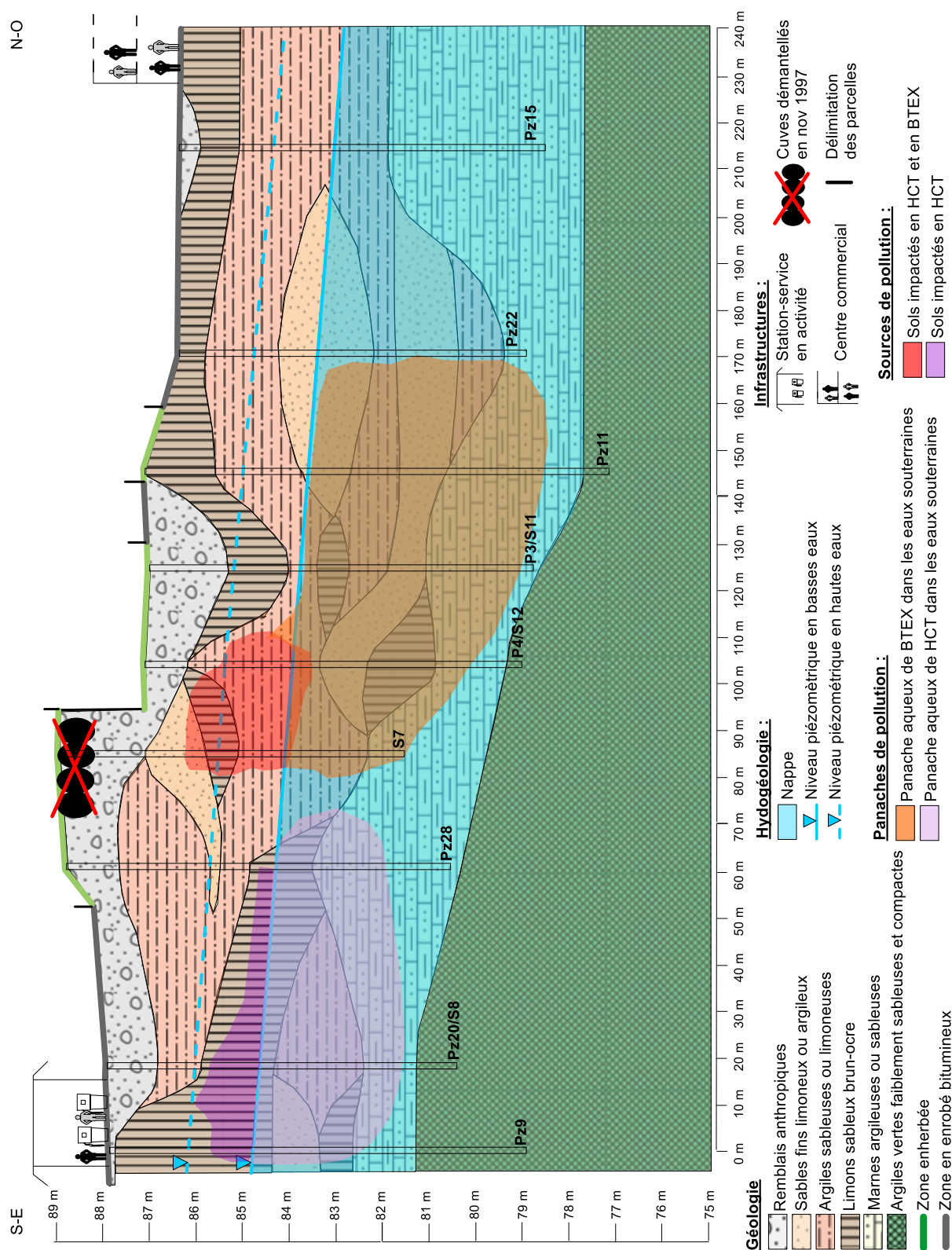


Figure 3-17 : Schéma conceptuel du site.

3.2 Conception et réalisation du dispositif de traitement

3.2.1 Objectifs et contraintes

Le traitement de la source résiduelle de pollution et du panache nécessitent d'agir à la fois sur la zone imprégnée par les hydrocarbures (zone non saturée/zone de battement de la nappe) au niveau de l'ancien parc à cuves et sur le panache lui-même, en aval de cette zone, en traitant la zone saturée sur toute la hauteur de la nappe afin de couper le flux de BTEX.

Le dispositif de traitement a été mis en place dans le cadre du projet ANR BIOPHY (BRGM). Les objectifs de ce projet ont influencé le choix de la méthode de dépollution, puisqu'il visait notamment à développer une méthode suivie des procédés de bio-traitement des eaux souterraines par un monitoring géophysique et analyse de gaz en ligne. Il s'agissait de suivre la biodégradation des hydrocarbures pétroliers dans les eaux souterraines grâce à des développements méthodologiques et scientifiques autour de ces outils de monitoring. Le design et le monitoring du procédé de traitement ont été définis de manière à dynamiser la biodégradation des contaminants en phase dissoute et en arrière-plan, et favoriser le lessivage des contaminants présents en phase non-aqueuse dans la zone source résiduelle.

3.2.2 Définition du dispositif d'injection et de pompage

Le dispositif de traitement, présenté Figure 3-18, a été mis en place sur le site en juillet 2013. Le principe général repose sur un système de pompage, un système d'injection dans des puits et dans une barrière perméable et d'une zone de d'infiltration en zone non saturée. Le dispositif est composé :

- De trois puits de pompages, installés en amont immédiat de la barrière, (crépines de -4 à -8 m) et permettent de récupérer l'eau de la nappe contaminée. Cette eau est traitée sur un déshuileur/décanteur puis sur charbon actif.
- D'une barrière perméable réactive d'environ 38 m de long, sur 0,8 m de large et 4 m de profondeur. La perméabilité de cette barrière, de l'ordre de 10^{-3} m/s, permet une distribution homogène du fluide de traitement. Les sols excavés lors de la réalisation de la barrière sont traités en landfarming.
- D'un dispositif de réinjection d'une partie de cette eau traitée dans la zone non saturée, au niveau de l'ancien parc à cuves, grâce à des drains superficiels, pour permettre le lessivage des sols imprégnés en BTEX.
- D'un second dispositif de réinjection d'une autre partie de cette eau traitée, constitué par trois puits situés dans la barrière et de deux ouvrages situés en aval de la barrière. Cette eau est amendée en oxygène avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), afin de délivrer de l'oxygène dans la partie supérieure de la nappe (puits de la barrière crépinés de -2 à -4 m) et dans la partie inférieure de l'aquifère (ouvrages situés en aval de la barrière crépinés de -6 à -8 m).

Outre le dispositif de puits d'injection et de pompage, la mise en œuvre du procédé de biodégradation *insitu* fait appel à des installations de surface regroupées en une unité de traitement. Cette unité assure trois fonctions :

- Le traitement des eaux pompées. Un séparateur assure la séparation des hydrocarbures (phase huile) de l'eau recyclée, et la décantation des matières en suspension. Le traitement est affiné par une filtration sur charbon actif.

- Un filtre à sable pour filtrer l'eau des précipités nouvellement formé lors de l'aération des eaux dans la cuve de bullage.
- La constitution d'une solution oxygénée diluée à 35 % par amendement en H_2O_2 .

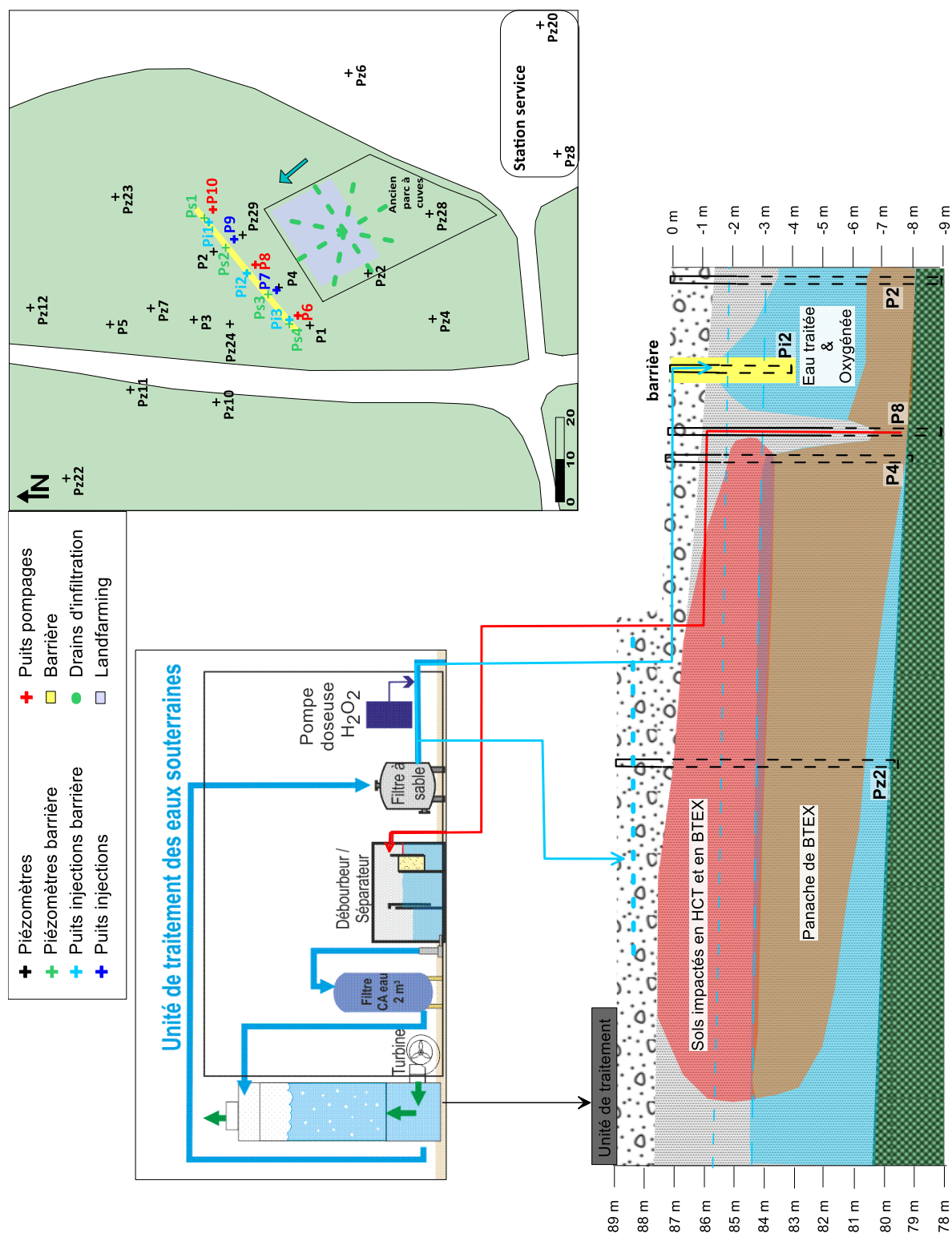


Figure 3-18 : Procédé de traitement mis en place sur le site.

3.2.3 Déroulement du traitement

Les événements majeurs du pilotage du traitement sont les suivants :

- Juillet 2013 mise en place de la barrière.
- Le 4 mars 2014 : mise en service des pompes et de l'injection dans les puits de la barrière (Pi1, Pi2 et Pi3) et dans les puits en amont de la barrière (P7 et P9).
- En mai 2014 : arrêt de l'injection dans les puits situés en amont de la barrière (P7 et P9).
- Le 1^{er} Juillet 2014 : début du lessivage par infiltration au niveau de l'ancien parc à cuves.
- En août 2014 : arrêt d'injection en Pi3.
- Le 27 février 2015 : arrêt du lessivage.
- Le 26 juin 2015 : arrêt du traitement.

L'injection en P7 et P9 a été interrompue car l'infiltration des eaux dans ces ouvrages était difficile et causait de nombreux débordements. L'injection en Pi3 a été interrompue afin de concentrer le flux du fluide de traitement en direction du piézomètre P2.

NB : Le suivi du traitement réalisé dans le cadre de la thèse a pris fin en même temps que le projet BIOPHY, soit début mai 2015.

3.2.4 Quantité d'oxygène injectée

La concentration en oxygène dissous dans l'eau injectée, qui était d'environ 75 mg/L au début du traitement, a été augmentée petit à petit pour atteindre des concentrations comprises entre 250 et 500 mg/L (cf. Figure 3-19). En décembre 2014, des anomalies de fonctionnement du procédé ont entraîné une forte augmentation des concentrations en oxygène dans le fluide de traitement.

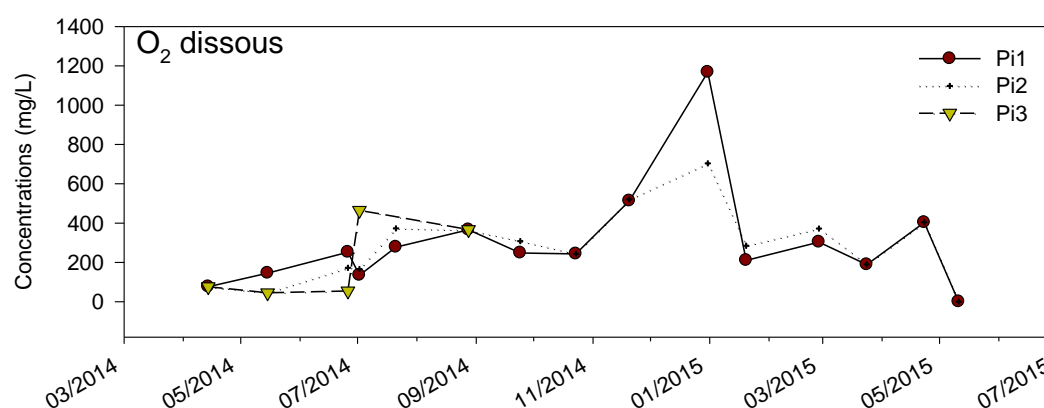


Figure 3-19 : Concentrations en oxygène dissous dans l'eau injectée dans les ouvrages Pi1, Pi2 et Pi3.

Le débit d'injection total est en moyenne de 15 m³/jr. La quantité totale d'oxygène injectée est de 1200 kg sur les 15 mois de traitement.

3.3 Surveillance hydrogéochimique du procédé de traitement

La surveillance hydrogéochimique du procédé de traitement a été réalisée avec une fréquence mensuelle lors des 5 premiers mois de traitement, puis bimestrielle par la suite. Les piézomètres suivis pendant la phase de traitement sont présentés Figure 3-20. Le programme de surveillance consistait en la réalisation de :

- Diagraphies des paramètres physico-chimiques (pH, rédox, oxygène dissous, conductivité électrique).
- Prélèvements des eaux et réalisation d'analyses :
 - Hydrocarbures pétroliers (BTEX et HCT C10-C40), MTBE.
 - Accepteurs d'électrons (nitrates, sulfates, fer, manganèse) et alcalinité.

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce suivi.

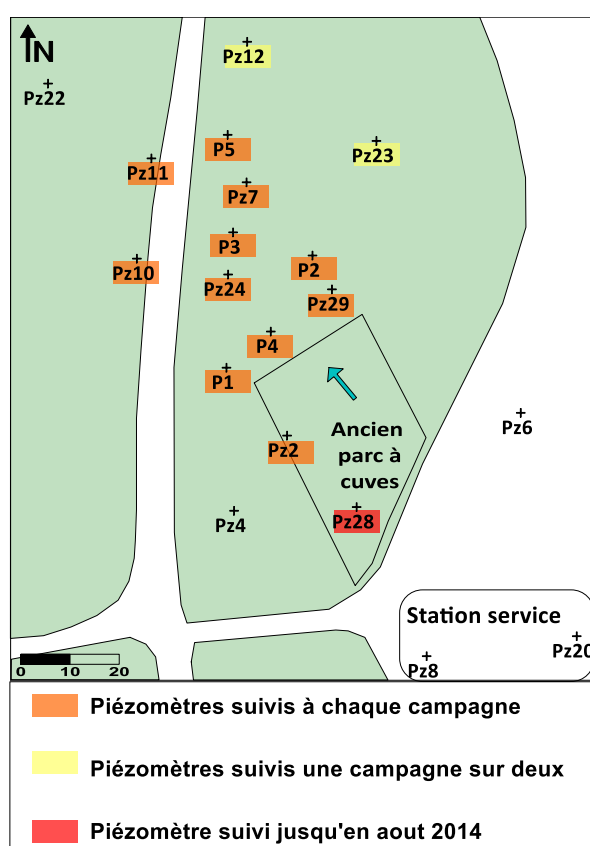


Figure 3-20 : Piézomètres suivis pendant la phase de traitement.

NB : En août 2014, le suivi en Pz28 a été stoppé à cause de présence d'une phase d'hydrocarbures flottante (d'une épaisseur comprise entre 2 et 20 cm) consécutive au lessivage de la zone.

3.3.1 Evolution des concentrations en BTEX

Le démarrage du traitement a eu pour effet d'augmenter les concentrations en BTEX (et particulièrement en TEX) observées dans les points de surveillance situés à proximité de la barrière, à savoir P1, P2, P4 et Pz29. L'évolution des concentrations en BTEX pour ces 4 ouvrages est présentée Figure 3-21.

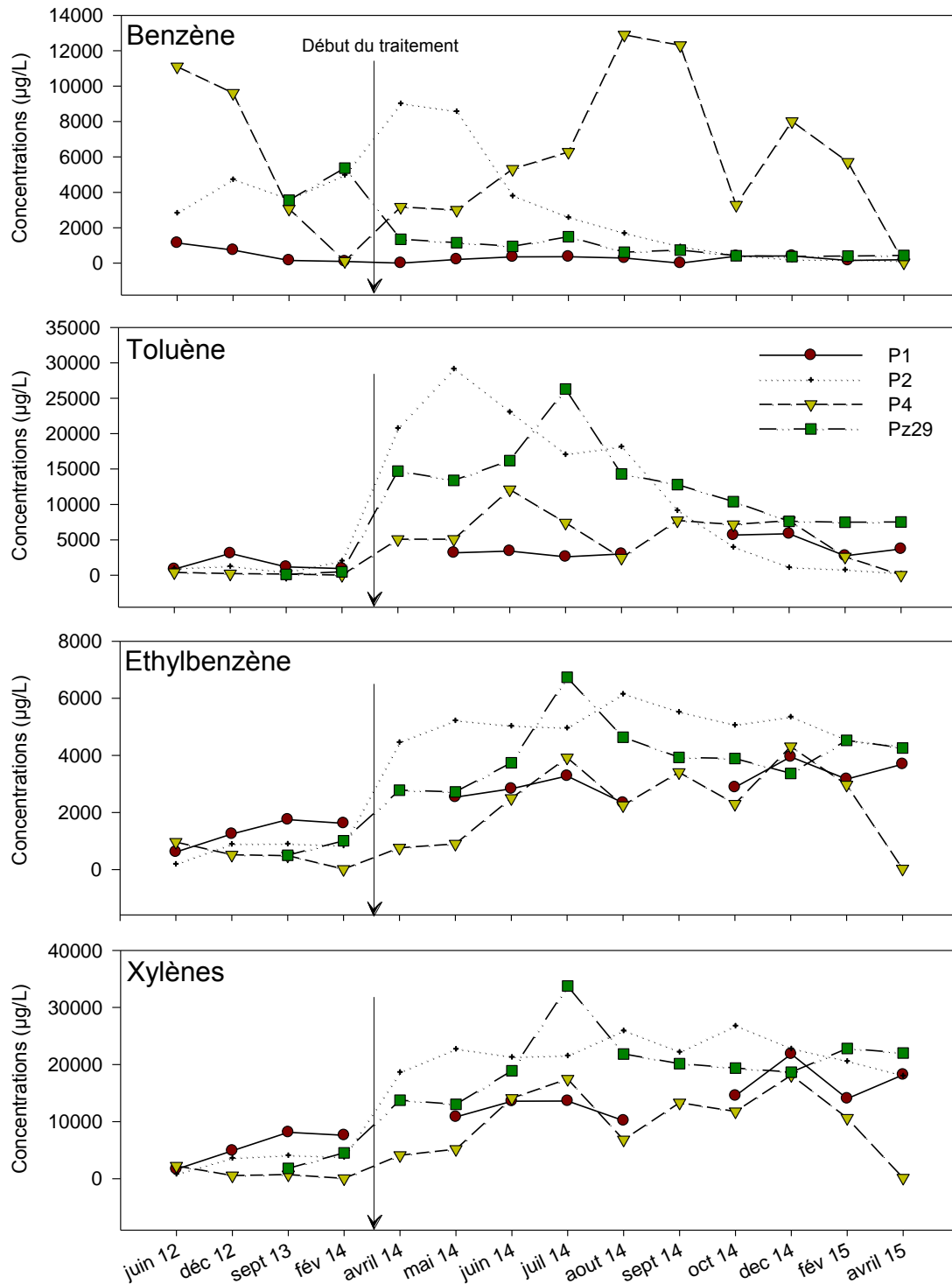


Figure 3-21 : Concentrations en BTEX relevées dans les piézomètres P1, P2, P4 et Pz29 entre juin 2012 et avril 2015.

La forte augmentation des concentrations peut avoir plusieurs origines, dont l'effet bactéricide du peroxyde d'hydrogène (en inhibant la biodégradation naturelle) et la remobilisation des contaminants présents dans la zone non saturée (ZNS) et la zone saturée (ZS) sous forme de phase

résiduelle. Dans notre cas, il est supposé que l'augmentation des concentrations est due à une remobilisation des contaminants consécutive à :

1. Une remontée transitoire du niveau de nappe due au système de pompage/injection.
2. La modification de la direction des écoulements due à la mise en place de la barrière, qui a pu modifier les échanges entre phases.
3. La modification locale du gradient hydraulique, entraînant une augmentation de la vitesse d'écoulement et de la cinétique du transfert de masse.

Les concentrations en benzène et en toluène diminuent à partir de juin 2014 en P2 et à partir de juillet 2014 en Pz29. Cela peut être la conséquence, soit d'un épuisement de la source, soit d'une activité de biodégradation. Les concentrations en éthylbenzène et en xylènes se stabilisent aux abords de la barrière, respectivement entre 3 et 4,5 mg/L et entre 10 et 23 mg/L. Dans le piézomètre P4 à partir d'avril 2015 on constate une diminution des concentrations en éthylbenzène et en xylènes.

En ce qui concerne les puits situés à l'aval de la barrière, à partir d'octobre 2014, on observe une augmentation des concentrations en BTEX en Pz24 (cf. Figure 3-22) et P3, suivie par une augmentation des concentrations en Pz7 à partir de décembre 2014 (résultats non représentés). Ces augmentations de concentrations traduisent l'avancée du panache de pollution de la barrière vers l'aval hydraulique. Cette augmentation correspond à la « bouffée » observée en amont lors du démarrage du traitement. La vitesse du panache entre l'aval de la barrière et Pz24 peut ainsi être estimée à environ 22 m/an, ce qui est cohérent avec l'hydrogéologie locale.

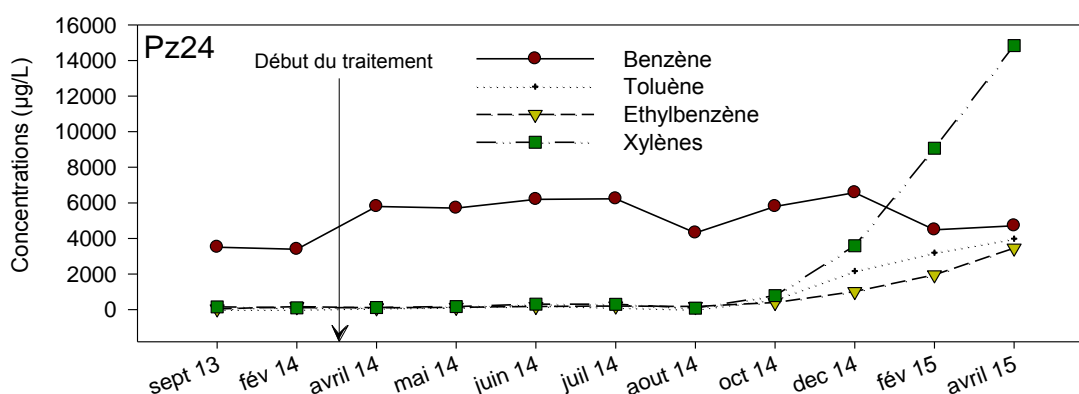


Figure 3-22 : Concentrations en BTEX relevées dans le piézomètre Pz24 entre septembre 2013 et avril 2015.

En décembre 2014, on constate l'augmentation des concentrations en Pz2 (cf. Figure 3-23) qui semble être imputable à la réinjection d'eau en ZNS au niveau de l'ancien parc à cuves, opération qui a débuté en juillet 2014.

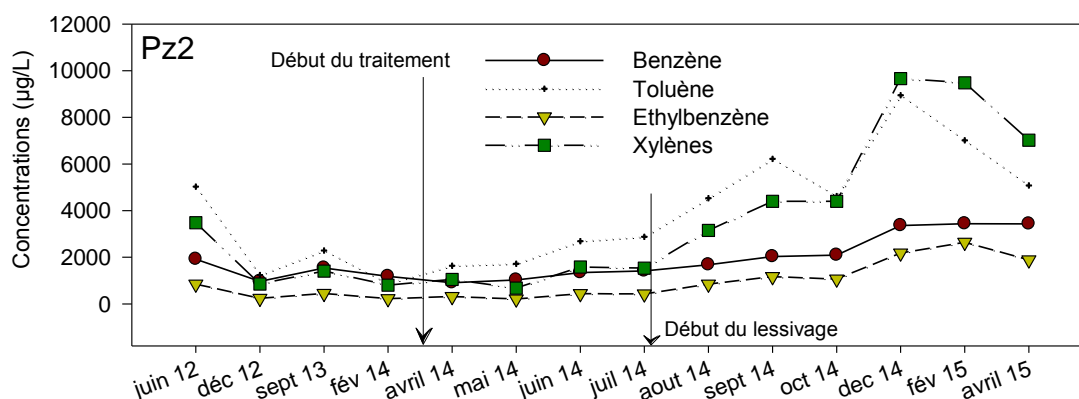


Figure 3-23 : Concentrations en BTEX relevées dans le piézomètre Pz2 entre juin 2012 et avril 2015.

En conclusion, depuis le début du traitement on constate :

- Autour de la barrière :
 - Benzène et toluène : diminution des concentrations en P2, Pz29 et P4 à partir de juin/juillet 2014.
 - Ethylbenzène et xylènes : de juin à avril 2015 stabilisations des concentrations à un niveau élevé en P1, P2 et Pz29 et diminution des concentrations en P4 à partir d'avril 2015.
- Des concentrations stables en aval lointain de la barrière (Pz11, P5).
- Une augmentation des concentrations en Pz24, P3 et Pz7 consécutive à l'arrivée du panache (vitesse du panache d'environ 22 m/an) sous l'effet du traitement en amont.
- Une augmentation des concentrations au niveau de l'ancien parc à cuve (Pz2) due à l'injection des eaux en ZNS, débutée en juillet 2014.

Aussi, on constate de fortes variations des concentrations en P4, depuis la mise en place de la barrière et pendant le traitement. Cet ouvrage est situé à proximité immédiate d'un ouvrage d'injection dans lequel on a constaté des défauts (fuites sur les conduits d'arrivées et débordement du fluide de traitement). On suppose, par conséquent, que la mise en place de ce puits d'injection a pu endommager l'ouvrage P4 et qu'il y pu avoir des écoulements préférentiels du fluide de traitement vers P4.

3.3.2 Indicateurs de biodégradation

Des analyses des paramètres physico-chimiques, des accepteurs et donneurs d'électrons et de l'alcalinité ont été réalisées pendant le traitement afin de suivre l'évolution des indicateurs de biodégradation.

3.3.2.1 Paramètres physico-chimiques

La minéralisation des BTEX par biodégradation entraîne théoriquement un apport de CO_2 dans les eaux, apport qui entraîne une diminution du pH des eaux. La Figure 3-24 montre une légère diminution du pH des eaux dans les piézomètres situés à proximité de la barrière. On constate une diminution du pH à partir de décembre 2014 et février 2015 conformément à ce qui devrait advenir en présence de biodégradation dynamisée :

- 0,4 points de pH en P1, P2 et Pz29.
- 0,7 points de pH en P4.

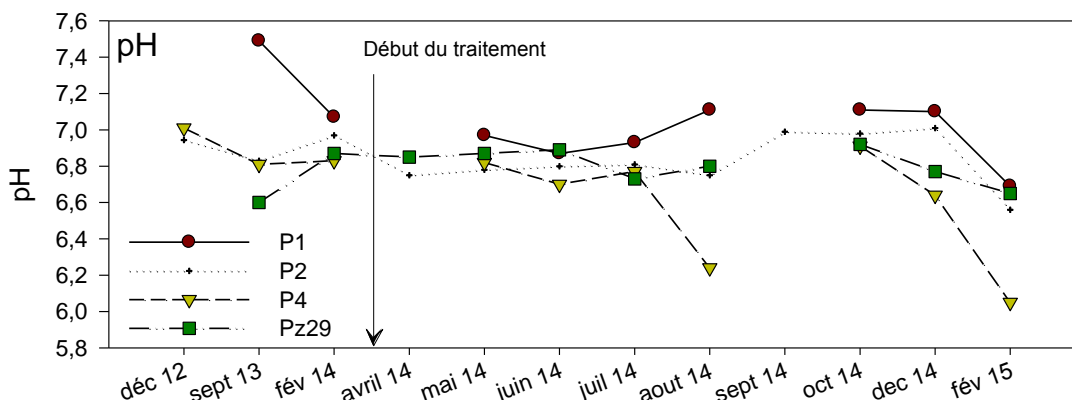


Figure 3-24 : pH dans les eaux souterraines en P1, P2, P4 et Pz29 entre septembre 2013 et février 2015.

On note l'absence d'évolution du potentiel rédox dans les piézomètres situés à proximité de la barrière (P1, P2 et Pz29), malgré l'injection de peroxyde d'hydrogène dans la barrière (résultats non présentés). Les conditions demeurent réductrices et les potentiel rédox varient entre -100 et -50 mV. Ces résultats mettent en évidence que les conditions du milieu demeurent réductrices malgré le traitement.

En février 2015 et avril 2015, on constate la mise en place significative de conditions oxydantes dans l'ouvrage P4 marquée notamment par des potentiel rédox positif. Cependant, il n'est exclu que cela soit la conséquence d'un défaut du traitement.

3.3.2.2 Alcalinité

L'alcalinité dans les eaux naturelles est principalement portée par le système carbonate, qui représente le principal couple acido-basique en présence (Michard, 1989) :

$$alc = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Lors des réactions de biodégradation, les bactéries minéralisent les BTEX en CO_2 dissous. Cela entraîne une augmentation de l'alcalinité des eaux (tant que le pH est supérieur à 6,5). Ainsi le dosage de l'alcalinité peut donner une information sur l'activité de biodégradation dans les eaux.

L'alcalinité des piézomètres situés au niveau de la zone de traitement (P1, P2, P4 et Pz29) est globalement supérieure à celle de l'ouvrage Pz4 situé en amont hydraulique de la zone de traitement. Cependant, cette tendance est observée avant la mise en place du traitement, et semble être la résultante de l'activité de biodégradation naturelle anoxique présente sur le site.

Aucune augmentation notable de l'alcalinité n'est enregistrée depuis la mise en place du traitement. Compte tenu du caractère calcaire de l'aquifère, de la forte alcalinité des eaux et de l'incertitude analytique (5 %), il est possible que même en présence de biodégradation « forcée », l'augmentation de l'alcalinité ne soit pas significative. Dans le chapitre 4, une étude de modélisation géochimique de ce phénomène permettra de préciser ces conclusions.

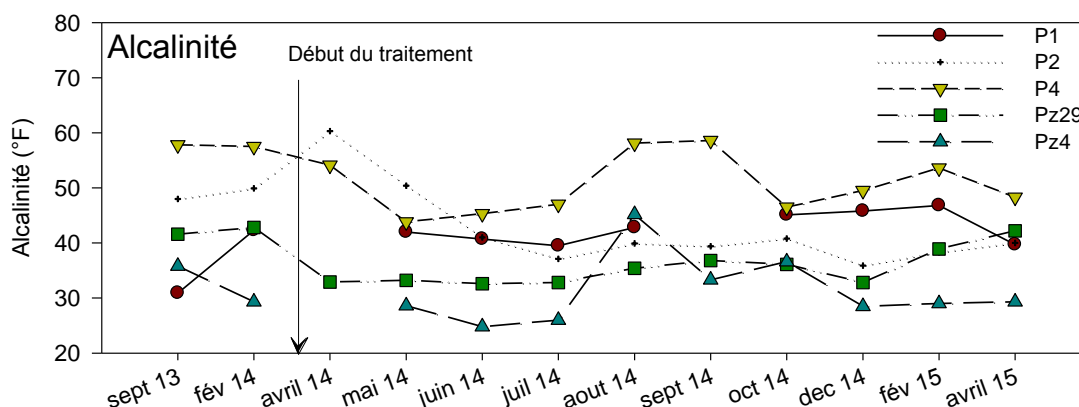


Figure 3-25 : Alcalinité totale des eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4, Pz29 et Pz4.

3.3.2.3 Accepteurs et donneurs d'électrons

Avant la mise en place du traitement, les conditions sur site sont anoxiques. Les micro-organismes consomment l'oxygène, les nitrates et les sulfates, et produisent du manganèse II et du fer II. Dans le cadre du traitement, l'apport d'oxygène qui a pour but d'activer cette biodégradation naturelle, devrait avoir pour conséquence un retour à des conditions oxydantes sur site (présence d'oxygène, de nitrates, de sulfates et absence de manganèse II et de fer II).

Les concentrations en oxygène sur le site sont présentées Figure 3-26. Malgré les quantités importantes de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) injectées sur le site (autour de 200 mg/L), les concentrations en oxygène dans les piézomètres situés aux abords de la barrière restent faibles. Dans le piézomètre P4, au début et à la fin du traitement, des conditions oxydantes sont observées. Il est possible que des écoulements préférentiels apportent de l'oxygène dans cet ouvrage qui, bien que situé à l'amont hydraulique des injections d'oxygène, est très proche de la barrière (environ 2 m) et de l'ouvrage P7 (environ 1 m) et pourrait être directement influencé par l'injection.

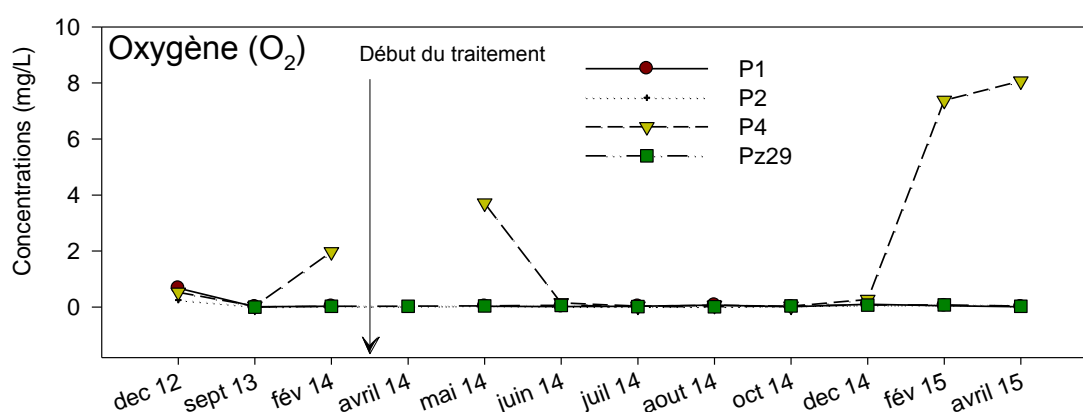


Figure 3-26 : Concentrations en dioxygène dissous dans les eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4 et Pz29.

Comme on le remarque sur la Figure 3-26, suite au lancement du traitement en avril 2014, les conditions aux abords de la barrière (piézomètres P1, P2 et Pz29) demeurent anoxiques.

A partir d'avril 2015, on constate dans le piézomètre P4 la présence de sulfates, l'absence de production de MnII et une faible production de FeII ; seuls les nitrates sont consommés. Des conditions oxydantes apparaissent dans cet ouvrage et sont à corrélérer avec l'absence de contaminant en P4 à cette même date. Cependant, comme déjà évoqué plus haut, il est probable que ces effets soient liés à un défaut du traitement. Une étude approfondie, notamment par modélisation, est nécessaire pour déterminer le mécanisme qui est responsable de l'évolution des conditions redox dans ce piézomètre.

Durant la période de traitement, on note une baisse des concentrations en sulfates en Pz29 et une augmentation du FeII en P1 et P2. Il est probable que cela soit lié à l'augmentation des concentrations en BTEX durant cette période.

3.3.2.4 Bilan

Suite au lancement du traitement en avril 2014, les concentrations en BTEX, et notamment en TEX, ont fortement augmenté.

Les concentrations en benzène et toluène diminuent en P2, Pz29 et P4 à partir de juin/juillet 2014. Les concentrations en éthylbenzène et xylènes restent stables et à un niveau élevé en P1, P2 et Pz29, et diminuent en P4 à partir d'avril 2015.

De manière générale, malgré l'apport d'oxygène, les conditions dans les eaux souterraines demeurent réductrices. Les indicateurs de biodégradation varient peu et ne permettent pas de mettre en évidence de manière notable une augmentation de la biodégradation microbienne.

3.3.3 Analyses isotopique sur les eaux souterraines et sur Bactraps®

La composition isotopique d'un élément dans une molécule peut être modifiée naturellement pendant le passage de ce composé d'un état physique à un autre, ou d'une composition chimique à une autre, mais aussi sous l'effet de phénomènes artificiels lors de réactions induites par les traitements. Ce phénomène est appelé fractionnement isotopique. Le fractionnement isotopique du carbone est étudié selon deux approches différentes dans cette étude.

3.3.3.1 Analyse isotopique du carbone des BTEX dans les eaux souterraines

Des analyses isotopiques des polluants organiques ont été réalisées, afin de mettre en évidence des processus de biodégradation. La biodégradation des composés organiques tels que les BTEX entraîne un enrichissement en carbone 13 (^{13}C) du carbone total de ces composés. Cela vient du fait que les bactéries consomment préférentiellement le carbone 12 (^{12}C). Au fur et à mesure du temps, et sous l'effet de la biodégradation, le ratio $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ dans le benzène doit donc augmenter dans une zone où les conditions sont favorables à la biodégradation.

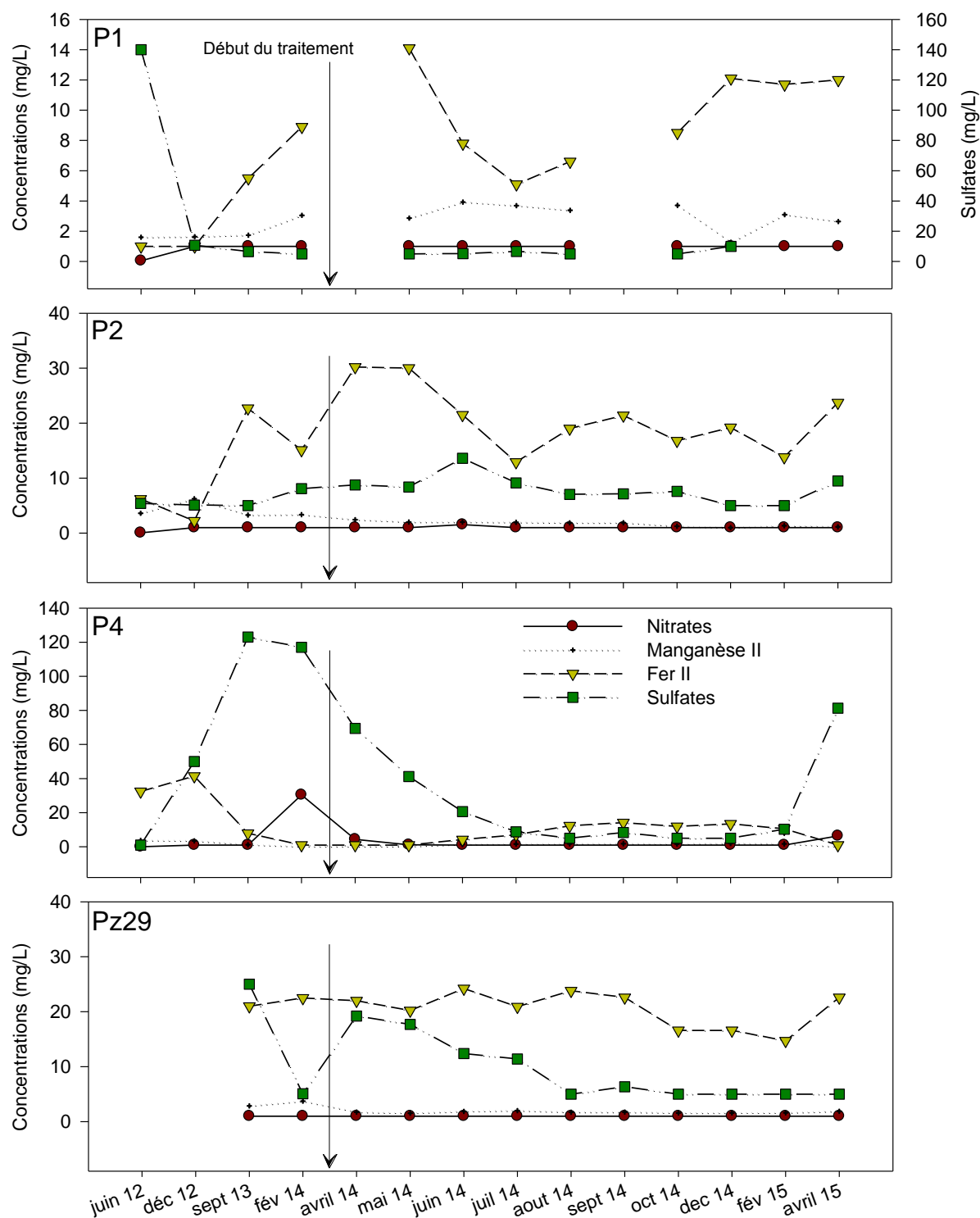


Figure 3-27 : Concentrations en nitrates, manganèse II, fer II et sulfates dans les eaux souterraines sur les ouvrages P1, P2, P4 et Pz29.

Cinq campagnes d'analyses isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$), pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes ont été réalisées, à savoir :

- Avant les travaux d'installation du procédé de traitement en juin 2012.
- Pendant le traitement, en avril, mai, décembre 2014 et avril 2015.

La Figure 3-28 montre l'enrichissement isotopique du carbone des BTEX des piézomètres situés à proximité de la barrière et du piézomètre P3 situé en aval hydraulique de la barrière.

Pour le benzène, plusieurs types de comportement de l'évolution du ratio isotopique ont pu être mis en évidence :

- Le piézomètre P2 enregistre un enrichissement isotopique important (en décembre 2014) qui témoigne de l'influence d'une biodégradation « forcée ». L'injection de peroxyde d'hydrogène mise en œuvre sur ce site pour l'activation de la biodégradation aérobie est vraisemblablement à l'origine du fractionnement isotopique observé en P2. Les faibles concentrations en contaminants enregistrées en P2 en avril 2015 n'ont pas permis de réaliser d'analyses isotopiques susceptibles de confirmer ce résultat.
- Les piézomètres Pz7, Pz11, Pz10, Pz24, Pz29, P5 (résultats non présentés) et P3 montrent un léger enrichissement qui d'après l'évolution des ratios isotopiques pourrait être consécutif à une biodégradation in-situ naturelle.
- Les piézomètres P1, Pz2 et P4 (jusqu'en décembre 2014 pour ce dernier) révèlent une signature isotopique de type « source¹⁰ » ($\delta^{13}\text{C}$ proche de -29 ‰).

Pour le toluène, on observe depuis 2012 un enrichissement isotopique en carbone 13 sur la majorité des ouvrages. Cependant, cet enrichissement est trop faible pour être imputable au traitement, et témoigne davantage de la continuation de la biodégradation naturelle déjà observée en 2012. L'appauvrissement du ratio isotopique au niveau du piézomètre Pz7 met en évidence une diminution de la biodégradation naturelle. L'enrichissement isotopique sur les piézomètres P1, Pz2, Pz24, et Pz29 est stable, ou évolue dans la gamme de l'incertitude analytique ($\pm 0,5$ ‰).

Le ratio isotopique du carbone de l'éthylbenzène et des xylènes est, de manière globale sur le site, faible entre juin 2012 et décembre 2014 (carbone 13 peu présent). En avril 2015, on enregistre un enrichissement isotopique jusqu'à des valeurs équivalentes à celles enregistrées avant les travaux. La phase de travaux et de début de traitement a pu inhiber la biodégradation naturelle de l'éthylbenzène et des xylènes, qui semble par la suite être ré-activée entre décembre 2014 et avril 2015.

¹⁰ Ratio isotopique proche de celui d'une essence.

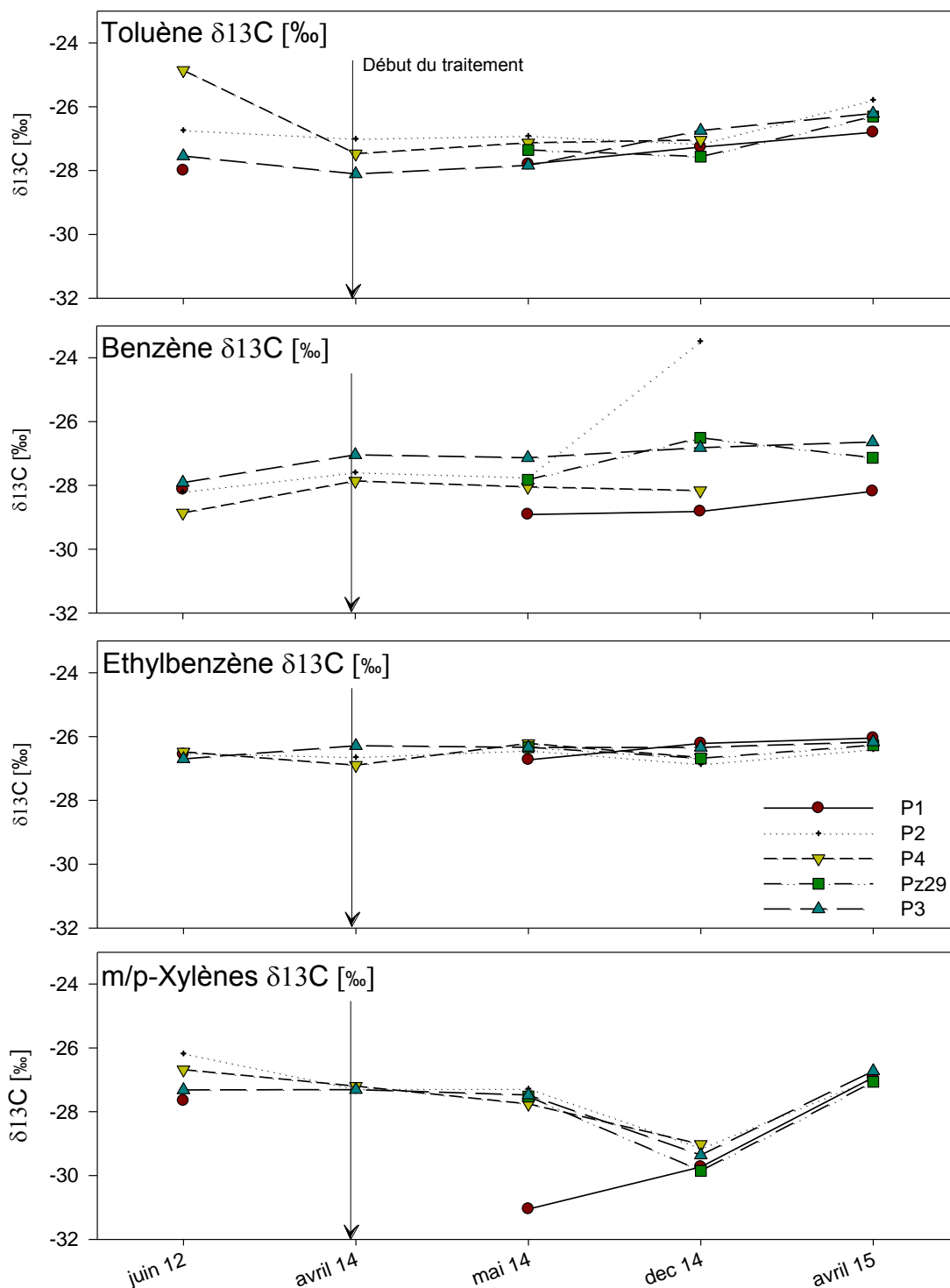


Figure 3-28 : Enrichissement isotopique du carbone du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des m/p-xylènes et de l'o-xylène avant le traitement (juin 2012) et pendant le traitement (avril, mai, décembre 2014 et avril 2015) sur les ouvrages P1, P2, P3, P4 et Pz29.

3.3.3.2 Analyse isotopique sur BACTRAP[®]

Méthodologie

Les BACTRAP[®] sont des supports constitués de matériaux fournissant une surface appropriée pour la colonisation de micro-organismes et une bonne capacité d'adsorption pour des substrats tels que les contaminants organiques. Ils sont chargés avec un substrat enrichi en ¹³C, servant de marqueur réactif pour l'étude de la biodégradation des polluants in-situ. Les communautés microbiennes de l'eau souterraine colonisent les BACTRAP[®] mis en place dans les piézomètres. Les micro-organismes qui sont capables de dégrader le substrat marqué au ¹³C incorporent le ¹³C dans leur biomasse. Par conséquent, la biodégradation peut être mise en évidence par la détection d'un enrichissement en ¹³C significatif dans les composants de la biomasse microbienne adsorbée sur les BACTRAP[®], tels que les acides gras. De plus amples informations sur la technique des BACTRAP[®] sont disponibles dans Schurig et al. (2013).

Des BACTRAP[®] comprenant des substrats de type toluène puis benzène enrichis en ¹³C ont été déployés pendant un mois, respectivement en juillet et août 2014, dans six piézomètres (Pz2, Pz4, Pz11, Pz29, P2 et P4).

Résultats pour le toluène

La biomasse bactérienne fixée et le ratio isotopique du carbone relevé sur chaque BACTRAP[®] sont présentés Tableau 3-3 pour le toluène.

| TOLUENE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------------|----------------|
| Piezomètres | Masse bactérienne (ng) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Biodégradation |
| Pz2 | 0 | n.a | n.a |
| Pz4 | 7 000 | +1,0 / +21,7 | ++ |
| Pz11 | 15 000 | +1,3 / +695 | +++ |
| Pz29 | 1 000 | -16,1 / +67,5 | + |
| P2 | 300 | -25,4 / -20,4 | - |
| P4 | 3 000 | -29,1 / +21,7 | + |

Tableau 3-3 : Masse bactérienne et ratio isotopique (gamme) du carbone relevés sur les BACTRAP[®] dont le substrat est composé de toluène enrichi en ¹³C après une exposition dans les piézomètres Pz2, Pz4, Pz11, Pz29, P2 et P4.

La quantité totale d'acides gras extraits des BACTRAP[®] de toluène enrichis en ¹³C se situe entre 275 ng et 14 490 ng par BACTRAP (Tableau 3-3), ce qui démontre une grande variabilité dans la colonisation microbienne des BACTRAP[®]. La plus importante biomasse microbienne a été trouvée sur le BACTRAP installé dans le piézomètre Pz11, indiquant une forte activité microbienne dans ce piézomètre. Aucun acide gras n'a pu être détecté sur le BACTRAP[®] installé dans le piézomètre PZ2. Le chromatogramme obtenu par l'analyse par GC-MS n'a fourni aucune indication sur les composés accumulés sur ce BACTRAP[®] susceptibles d'entraver la colonisation microbienne.

La signature isotopique du carbone naturel des acides gras microbiens est comprise entre -20 ‰ et -36 ‰. Les acides gras, avec des signatures isotopiques du carbone nettement plus positives, sont attribuables à l'assimilation de ¹³C provenant du substrat des BACTRAP[®] de toluène/benzène enrichis en ¹³C.

Les signatures isotopiques du carbone des acides gras extraits des BACTRAP[®] installés dans les piézomètres P4, Pz4, Pz11 et Pz29 montrent un enrichissement important en ¹³C, avec des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ allant jusqu'à +695 ‰ (Tableau 3-3). Cela met clairement en évidence la biodégradation in-situ du toluène. Les plus hauts enrichissements isotopiques sont enregistrés dans les piézomètres Pz4 et Pz11, qui ne sont pas situés à proximité de la zone de traitement. Par conséquent, sur la base de ces analyses, une biodégradation anaérobie (atténuation naturelle) du toluène est mise en évidence dans les piézomètres P4, Pz4, Pz11 et Pz29.

Les acides gras extraits du BACTRAP[®] installé dans le piézomètre P2, ne sont pas enrichis en ¹³C. Ainsi, la biodégradation in-situ du toluène dans ce piézomètre peut être considérée comme nulle ou négligeable. Comme aucun acide gras n'a été détecté sur le BACTRAP[®] installé dans le puits Pz2, aucune conclusion ne peut être faite sur la biodégradation du toluène dans cette zone de l'aquifère sur la considération de ce seul indicateur.

Résultats pour le benzène

La biomasse bactérienne fixée et le ratio isotopique du carbone relevés sur chaque BACTRAP[®] pour le benzène sont présentés Tableau 3-4.

| BENZENE | | | |
|-------------|------------------------|---|----------------|
| Piézomètres | Masse bactérienne (ng) | Enrichissement en $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Biodégradation |
| Pz2 | 600 | -22,0 / +188 | +++ |
| Pz4 | 1250 | -28,1 / +179 | +++ |
| Pz11 | 700 | +1,9 / +1903 | +++ |
| Pz29 | 600 | -27,6 / -11,6 | + |
| P2 | 2800 | -31,4 / -28,0 | - |
| P4 | 200 | -29,1 / +21,7 | - |

Tableau 3-4 : Masse bactérienne et ratio isotopique (gamme) du carbone relevés sur les BACTRAP[®] dont le substrat est composé de benzène enrichi en ¹³C après une exposition dans les piézomètres Pz2, Pz4, Pz11, Pz29, P2 et P4.

La quantité d'acide gras utilisée comme indicateur d'une activité microbienne est au maximum de 2 863 ng en P2, et au minimum de 164 ng en P4. Les signatures isotopiques du carbone des acides gras extraits des BACTRAP[®] installés dans les puits de surveillance Pz2, Pz4 et Pz11 montrent d'importants enrichissements en ¹³C, avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ allant jusqu'à 1 903 ‰ (Tableau 3-4), fournissant la preuve claire de biodégradation in-situ du benzène. En ce qui concerne la biodégradation in-situ du benzène en Pz29, des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ allant jusqu'à -11,6 ‰ ont été enregistrées, ce qui correspond tout de même à un enrichissement supérieur à la signature isotopique naturelle du carbone des acides gras. Pour les puits P2 et P4, aucun enrichissement en ¹³C n'a été détecté, indiquant une biodégradation in-situ du benzène nulle ou négligeable dans ces zones de l'aquifère.

3.3.3.3 Bilan

En conclusion, l'étude des phénomènes de biodégradation in-situ, réalisée à partir de l'analyse isotopique du carbone des BTEX dans les eaux souterraines a mis en évidence sur la campagne de décembre 2014 des phénomènes de biodégradation dynamisés pour le benzène dans l'ouvrage P2. Ces résultats n'ont pas pu être confirmés en avril 2015 et l'augmentation du ratio isotopique dans cet

ouvrage n'a pas été constatée pour les TEX. Par conséquent, ces résultats sont à considérer avec prudence.

L'étude des phénomènes de biodégradation in-situ, réalisée à partir de BACTRAPs® en juillet 2014 pour le toluène et en août 2014 pour le benzène, a mis en évidence des phénomènes de biodégradation in-situ de ces composés provenant des processus d'atténuation naturelle. Les effets du traitement devant se traduire par une biodégradation in-situ dynamisée, principalement dans les piézomètres P2, P4 et Pz29, n'ont pas été mis en évidence lors de cette étude.

3.4 Modèle conceptuel du site

Ce chapitre présente les caractéristiques essentielles du système hydrogéologique et biogéochimique du site d'étude permettant la construction du modèle conceptuel. Ce dernier décrit le système, les processus associés, et les paramètres qui ont permis la mise en œuvre du modèle numérique. Le modèle conceptuel a vocation à traduire de façon visuelle et synthétique la compréhension de la situation et des phénomènes à partir d'une interprétation des données disponibles. Le schéma conceptuel est par définition imparfait, et il doit évoluer (s'il y a lieu) au fur et à mesure de l'acquisition de nouvelles données et connaissances, jusqu'à un schéma de fonctionnement qui traduit une vision stabilisée et « juste » de la situation.

3.4.1 Données hydrodispersives

3.4.1.1 Hydrodynamique

La géologie au droit du site est caractérisée par une forte hétérogénéité des terrains. La conductivité hydraulique mesurée sur site varie de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} m/s. Les investigations réalisées n'ont pas mis en évidence des hétérogénéités verticales prononcées. Par conséquent, par souci de simplification nous considérerons que les perméabilités sont homogènes sur la verticale de l'aquifère.

La porosité efficace n'a pas été mesurée sur site. Comme évoqué au paragraphe 3.1.1.4, en première approximation, on considèrera que la porosité efficace est comprise entre 12 et 25 %.

3.4.1.2 Variations saisonnières

La piézométrie de la nappe située au droit du site est fortement influencée par les précipitations. Nous ne disposons pas de données de pluviométrie au droit du site. La recharge est estimée à partir des données climatologiques considérées comme représentatives de la zone d'étude, à savoir celles de la station Météo-France située à près de 15 km au sud-ouest du site. La pluie efficace moyenne a été évaluée entre 120 et 240 mm/an entre 2012 et 2014 (cf. paragraphe 3.1.1.2).

3.4.1.3 Dispersion

Il est possible d'estimer la dispersion hydrodynamique dans un panache de composés dissous à l'aide d'un essai de traçage, en utilisant un traceur non réactif (iodure, fluorescéine...). A défaut de disposer d'un essai de traçage, la dispersivité longitudinale peut être approchée par la relation de Xu and Eckstein (1995), qui propose une relation reliant la dispersivité à la distance d'observation :

$$\alpha_L = 0,83 \times (\log L)^{2,414} \quad (3.3)$$

avec α_L la dispersivité longitudinale [L] et L la distance d'observation [L].

Ainsi la dispersivité longitudinale dans le panache de composés dissous étudié est estimé à 4 m, pour un ordre de grandeur de taille du panache de 100 m.

De la même manière, la dispersivité transversale peut être approchée par les relations empiriques suivantes (Gelhar et al., 1992; US EPA, 1986) :

$$\alpha_T = 0,1 \alpha_L \text{ ou } \alpha_T = \frac{1}{3} \alpha_L \quad (3.4)$$

où α_T est la dispersivité transversale [L].

Nous pouvons considérer que la dispersivité transversale dans le panache étudié au niveau du site est comprise entre 0,3 et 1,1 m. Dans les deux cas, la valeur de dispersivité obtenue n'est qu'une estimation, qui pourra donner, au mieux, un ordre de grandeur pour une longueur de panache donnée. Cependant, ces relations représentent un bon point de départ pour un travail de modélisation.

3.4.2 Données hydrogéochimiques

3.4.2.1 Type de contaminants

Compte tenu de la présence de BTEX dans les eaux, on peut supposer que la source de pollution est une essence. Les BTEX sont les composés les plus solubles et les plus volatils de l'essence, et présentent par conséquent un enjeu environnemental et sanitaire plus important. Par conséquent, la source modélisée est constituée de cinq éléments : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes (composé regroupant le m, o et p-xylènes) et un composé de solubilité faible regroupant les hydrocarbures lourds persistant dans la source résiduelle.

Le Tableau 3-5 résume les principales caractéristiques des BTEX.

| Grandeurs | Benzène | Toluène | Ethylbenzène | Xylènes |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| Masse molaire (g/mol) | 78,11 | 92,14 | 106,16 | 106,16 |
| Solubilité (g/L) à 20°C | 1,75 | 0,52 | 0,18 | de 0,15 à 0,18 (à 25°C) |
| Densité à 20°C | 0,88 | 0,88 | 0,87 | de 0,86 à 0,88 |
| Viscosité à 20°C (Pa.s) | $0,65 \cdot 10^{-3}$ | $0,59 \cdot 10^{-3}$ | $0,68 \cdot 10^{-3}$ | de $0,62 \cdot 10^{-3}$ à $0,81 \cdot 10^{-3}$ |
| Pression de vapeur à 20°C (Pa) | 10032 | 2922 | 944 | de 663 à 863 |
| Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹) | 558 | 673 | 820 | de 523 à 758 |
| Densité de vapeur | 2,7 | 3,2 | 3,7 | - |
| log k_{oc}^{11} à 20°C | 1,58 | 2,13 | 1,98 | de 2,22 à 2,31 |

Tableau 3-5 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005).

3.4.2.2 Composition de la phase huile

La composition de la phase huile correspond normalement à la composition initiale du mélange de type essence, définie par les fractions massiques des cinq constituants considérés. D'après des

¹¹ Coefficient d'adsorption sur la matière organique

données bibliographiques (API, 2004; Atteia, 2011; Odermatt, 1994), la composition en BTEX des essences est présentée Tableau 3-6.

| x_i (%) | Sans plomb 1 (a) | Super sans plomb (a) | Sans plomb 2 (a) | Sans plomb 3 (b) | Sans plomb 4 (c) |
|--------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Benzène | 3.2 | 4.4 | 1.5 | 1.94 | 1.8 |
| Toluène | 4.8 | 6 | 5.9 | 4.73 | 7.9 |
| Ethylbenzène | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 2 | 1.8 |
| Xylènes | 6.6 | 7.4 | 5.9 | 9.65 | 7.5 |

Tableau 3-6 : Fractions molaires en BTEX des essences selon (a) Odermatt (1994), (b) API Interactive LNAPL Guide (2004) et (c) Atteia (2011).

La composition en BTEX de la phase huile, déterminée à partir des analyses de sols effectuées entre septembre 2006 et juin 2012, est présentée Tableau 3-7. La composition de la phase huile présente dans les sols depuis à minima 15 ans a évolué (dégradation, volatilisation, dissolution) par rapport à la composition classique d'une essence. La part de benzène, composé le plus soluble, a diminué alors que les fractions en éthylbenzène et xylènes ont augmenté.

| x_i (%) | P1 | P4 | S2 | S6 | S2' |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| Benzène | 0.01 | 0.3 | 0.9 | 0.2 | 0.3 |
| Toluène | 4.7 | 4.8 | 6.7 | 5.9 | 0.04 |
| Ethylbenzène | 5.3 | 5.2 | 2.6 | 4.2 | 1.3 |
| Xylènes totaux | 21.9 | 21.7 | 16.4 | 13.7 | 8.0 |

Tableau 3-7 : Fraction molaire en BTEX de la phase huile déterminée sur cinq échantillons de sols analysés entre septembre 2006 et juin 2012.

Compte tenu du caractère volatil des BTEX, et donc de la difficulté à analyser ces composés dans les sols, ces résultats comportent d'importantes incertitudes. Néanmoins, la composition de la phase huile sera considérée *a priori* sur la base des analyses de sols présentées Tableau 3-7.

3.4.2.3 Hétérogénéité de la zone source

Dans la nappe, les concentrations maximales en contaminants sont enregistrées au niveau du piézomètre P4 pour le benzène, au niveau des piézomètres Pz2 et P1 pour le toluène, et au niveau de l'ouvrage P1 pour l'éthylbenzène et les xylènes. A partir des concentrations en BTEX relevées sur quatre piézomètres situés dans la zone source résiduelle (localisée au paragraphe 3.1.2.3), il a été possible de définir quatre zones de compositions différentes (cf. Figure 3-29).

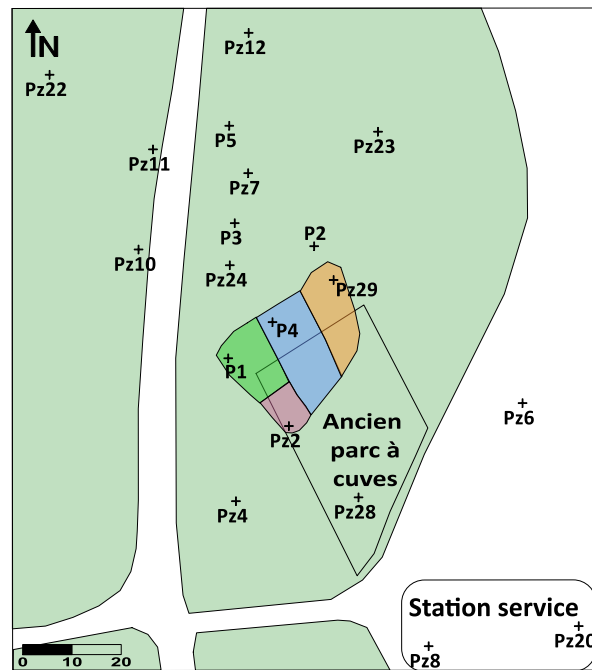


Figure 3-29 : Localisation *a priori* des quatre zones de compositions différentes de la source résiduelle.

Nous rappelons que la somme des quantités d'hydrocarbures de ces zones est estimée à partir des sondages de sols réalisés entre 2006 et 2012 à environ $6,4 \text{ m}^3$, avec au niveau de P1 des saturations plus importantes, et des saturations plus faibles au niveau de Pz29 (cf. paragraphe 3.1.2.4).

3.4.2.4 Type de source

D'après les données historiques, aucune phase flottante n'a été identifiée, et une phase résiduelle persiste dans les sols. La dissolution est le principal mécanisme par lesquels cette contamination peut migrer vers la nappe. Les concentrations en BTEX relevées dans les eaux du site sont inférieures aux concentrations à l'équilibre définies à partir de la solubilité du composé (cf. Tableau 3-5) et de sa fraction molaire moyenne dans le mélange (cf. Tableau 3-7) suivant la loi de Raoult. Par conséquent, le terme source est représenté par une phase huile immobile, sur laquelle est appliquée une cinétique de dissolution pour traduire la situation de non-équilibre local observée.

La vitesse de dissolution de la phase organique vers la phase aqueuse est calculée à partir de la relation suivante :

$$J_{\beta} = k_f(C - C_{eq}) \quad (3.5)$$

où J_{β} est le flux massique de transfert de masse à l'interface NAPL/phase aqueuse [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] et k_f est le coefficient cinétique de transfert de masse [T^{-1}] et $C_{eq_i} = x_i S_i$ (cf. chapitre 2).

3.4.2.5 Estimation du coefficient de transfert de masse

A la lumière des informations énoncées au chapitre 2 concernant l'estimation du coefficient de transfert de masse il apparaît que :

- Dans le cas de la modélisation d'un site réel, l'utilisation d'un maillage adapté pour représenter à l'échelle de Darcy les hétérogénéités responsables des situations de non-équilibre local serait trop onéreuse en termes de temps de calcul.

- Les modèles cinétiques existants sont basés sur des relations empiriques faisant intervenir des grandeurs et des paramètres qu'il est difficile de déterminer sur le terrain (Basu et al., 2008; Zhang et al., 2008).

Par conséquent, dans ce contexte nous proposons d'utiliser les cinétiques de dissolution estimées directement à partir des données de terrain. En Pz2, il apparaît qu'entre septembre 2006 et mars 2007, les concentrations en BTEX augmentent considérablement suite à un important battement de nappe (1,2 m). Le coefficient de transfert de masse est calculé suivant l'équation (3.5) à partir : (i) du flux massique de BTEX émis en Pz2 lors de cet épisode et (ii) sur la base des concentrations à l'équilibre déterminées à partir de la composition en BTEX dans la source estimée en septembre 2006 (sondage S6, cf. Tableau 3-7).

| | Concentration à l'équilibre (g/m3) | Concentration en sept 2006 (g/m3) | Concentration en mars 2007 (g/m3) | Flux de dissolution (mg/j) | Cinétique de dissolution (j^{-1}) |
|--------------|--|---|---|----------------------------------|--|
| Benzène | 15,75 | 0,0 | 5,8 | 3,1E-02 | 0,003 |
| Toluène | 30,385 | 0,0 | 7,9 | 4,2E-02 | 0,002 |
| Ethylbenzène | 7,56 | 0,0 | 13,0 | 7,0E-03 | 0,001 |
| Xylènes | 23,564 | 0,0 | 4,4 | 2,4E-02 | 0,001 |

Tableau 3-8 : Calcul de la cinétique de dissolution à partir du flux de BTEX émis en Pz2 lors d'un phénomène de battement de nappe entre septembre 2006 et mars 2007.

D'après ces calculs, la valeur du coefficient de cinétique de dissolution se situe probablement autour de $0,002 j^{-1}$. Ce calcul fait état de nombreuses hypothèses, mais représente néanmoins un ordre de grandeur réaliste au vu des observations terrains, et notamment de la diminution des concentrations en benzène en Pz2 présentée au paragraphe 3.1.3.1.

3.4.2.6 Dégradation

Dans les études sur site réel, et notamment dans le cadre de biodégradation naturelle, la plupart des paramètres nécessaires à l'utilisation de modèles cinétiques complexes ne peuvent pas être facilement mesurés ou estimés. Par conséquent, dans cette étude nous utiliserons un modèle basé sur une cinétique d'ordre 1, comme cela est réalisé dans de nombreuses études de terrain (Essaid et al., 2003).

La loi cinétique du premier ordre permet de représenter l'évolution de la concentration d'un unique substrat organique par dégradation dans des conditions idéales (absence de compétition, présence de nutriment et de donneurs d'électrons en quantités idéales).

Sur ce site, avant la mise en place du traitement, la dégradation des BTEX est clairement limitée par la quantité d'accepteurs d'électrons. Par conséquent, nous utiliserons une dérivée de la loi cinétique du premier ordre (cf. chapitre 2), de façon à prendre en compte le facteur limitant de la concentration en accepteurs d'électrons dont le rôle dans la dégradation des hydrocarbures sera successivement porté par l'oxygène, les nitrates, le fer III et les sulfates. Dans ce cas, l'expression de la dégradation du substrat utilisé peut être décrite par la formulation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -kC \text{ si } A > 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \text{ si } A = 0$$

où A est la concentration d'un accepteur d'électrons donné [ML^{-3}], C est la concentration du composé considéré [ML^{-3}], C_0 est la concentration initiale du composé considéré, t représente le temps [T] et k est la constante de dégradation d'ordre 1 [T^{-1}].

3.4.2.7 Volatilisation et sorption

Sorption

Compte tenu des faibles valeurs du coefficient d'adsorption sur la matière organique (k_{oc}) des BTEX, les phénomènes de sorption de ces composés sous formes dissoutes sont relativement faibles dans les aquifères (Côme, 1996; Eckert and Appelo, 2002). Cette observation, conjuguée au fait que les sols du site étudié sont pauvres en matière organique (fraction de carbone organique inférieure à 1 % pour la plupart des échantillons), limite fortement les processus de sorption des BTEX sur la matrice aquifère. Par ailleurs, en ce qui concerne les BTEX présents dans la source de pollution résiduelle, il est établi que la distinction entre la phase résiduelle et la phase adsorbée est souvent difficile à faire (Hunt et al., 1988). Par conséquent, les processus de sorption des BTEX sont négligés dans notre étude.

Volatilisation

En considérant les constantes de Henry de ces composés et les faibles surfaces de nappe exposées au gaz du sol, Chiang et al., 1989 estiment que la volatilisation des BTEX sous formes dissoutes est un processus relativement lent. Si l'on considère que les BTEX en phase non-aqueuse sont majoritairement présents dans la source résiduelle présents dans au niveau de la zone de battement de la nappe, alors la volatilisation de ces composés est marginale en termes de bilan de masse comparée aux processus de dissolution. Dans ce contexte, la volatilisation des BTEX sous forme non-aqueuse et dissoute est négligée.

3.4.3 Information *a priori* des données du modèle

Les données d'entrée utilisées pour la construction du modèle numérique sont résumées dans le Tableau 3-9.

| Paramètres | Unités | Catégorie | Valeurs | Fiabilité |
|--|--------------------------------|---------------------------|---|-----------|
| Ecoulement | | | | |
| Conductivité hydraulique | L/T | Mesure + calcul | $4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} < K < 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ | +/- |
| Pluie efficace | L/T | Mesure + calcul | De 120 à 240 mm/an | +/- |
| Porosité totale | L ³ /L ³ | Littérature | 40% | - |
| Transport | | | | |
| Porosité efficace | L ³ /L ³ | Littérature + Calibration | Entre 12 et 25% | - |
| Dispersivité longitudinale | L | Littérature + Calibration | 4 m | - |
| Dispersivité transversale | L | Littérature + Calibration | 0,3 et 1,1 | - |
| Fraction de carbone organique | M/M | Mesure | < 1000 mg/kg | + |
| Terme source | | | | |
| Localisation de la source | - | Mesure | Voir Figure 3-29 | +/- |
| Saturation en phase organique | - | Mesure | Voir Tableau 3-2 - quantité de contaminants totale estimée à 6,5 m3 | - |
| Dissolution | | | | |
| Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique | - | Mesure | Voir Tableau 3-7 | - |
| Masse molaire de chaque composé | M/mol | Littérature | Voir Tableau 3-5 | + |
| Solubilité de chaque composé | M/L ³ | Littérature | | + |
| Cinétique de dissolution | - | Mesure + calcul | $0,002 \text{ j}^{-1}$ | +/- |

Tableau 3-9 : Informations a priori sur les paramètres du modèle

| Paramètres | Unités | Catégorie | Valeurs | Fiabilité |
|---|-------------------|-----------------|---|-----------|
| Biodégradation naturelle | | | | |
| Concentration en accepteur d'électron | ML ⁻³ | Mesure | Voir chapitre 4 | + |
| Cinétique de dégradation en contexte de biodégradation naturelle | T ⁻¹ | Littérature | Benzène : 0 < k < 0,0036 Toluène : 0,00099 < k < 0,059 Ethylbenzène : 0,0006 < k < 0,015 Xylènes : 0,00082 < k < 0,021 | +/- |
| Spécifique au traitement | | | | |
| Débit de pompage des eaux souterraines | L ³ /T | Mesure | non présenté | +/- |
| Débit d'injection du fluide de traitement | L ³ /T | Mesure | non présenté | +/- |
| Concentration en O2 dissous du fluide de traitement | ML ⁻³ | Mesure | Voir Figure 3-19 | +/- |
| Concentration en O2 disponible pour la biodégradation | ML ⁻³ | Mesure + calcul | Voir chapitre 4 | - |
| Cinétique de dégradation avec l'oxygène en contexte de traitement | T ⁻¹ | Littérature | Benzène : 0,01 < k < 0,8 Toluène : 0,02 < k < 0,7 Ethylbenzène : 0,01 < k < ? Xylènes : 0,01 < k < 0,6 | +/- |

Tableau 3-9 (suite): Informations a priori sur les paramètres du modèle

Chapitre 4 Construction et calibration des modèles numériques

4.1 Introduction

4.1.1 Contexte et cadre d'utilisation

A défaut de disposer d'un modèle parfait, le premier objectif généralement considéré dans les études de modélisation consiste à trouver le modèle optimal. Les composantes du modèle optimal sont définies par (i) la structure de modèle, tant au niveau de la conceptualisation des processus aux échelles spatiales et temporelles, que des équations choisies pour les représenter et, (ii) les valeurs de l'ensemble des paramètres du modèle. L'étape de construction décrit la manière selon laquelle le modèle conceptuel d'un site est transformé en cadre numérique, tandis que la recherche de la valeur de l'ensemble des paramètres constitue l'étape de calage du modèle, notion déjà abordée au chapitre 2.

Dans notre étude nous nous intéressons à la construction d'un modèle permettant de rendre compte *a minima* des processus suivants :

- L'écoulement de la nappe.
- La présence d'une phase pure de produit organique, de type hydrocarbures pétroliers,
- La dissolution de cette phase pure vers la phase aqueuse.
- Le transport des contaminants et des accepteurs d'électrons endogènes (atténuation naturelle) ou exogènes (fluide de traitement).
- Les réactions de biodégradation entre les contaminants en phase dissoute et les accepteurs d'électrons.

4.1.2 Le principe de parcimonie

Une fois que les processus à prendre en compte dans le modèle ont été définis, il convient de sélectionner une mise en équation des processus (cf. chapitre 2) qui soit en adéquation avec les données disponibles pour paramétrer le modèle. La disponibilité et la qualité des données d'observation constituent une limite essentielle, souvent négligée (ou tout au moins insuffisamment prise en compte en tant que facteurs d'incertitude) dans le choix d'un modèle, qui peuvent engendrer des performances médiocres. Un compromis doit être trouvé dans le degré de complexité du modèle employé : l'ajout de paramètres permettant l'utilisation de processus à « base physique » plus complet tend à diminuer l'incertitude de la structure du modèle, mais il introduit l'incertitude inhérente aux nouveaux paramètres.

Empiriquement, la communauté de modélisateurs dans les sciences environnementales met en avant l'utilisation de modèle simple, « the simpler is better »¹² (Hill, 2006, 1998). Cette règle correspond au principe de parcimonie, qui consiste en la représentation adéquate d'un système avec le plus petit nombre possible de paramètres (Hill, 2006). En général, plus un modèle est complexe, plus les durées de simulation sont longues, pour des gains qualitatifs qui ne sont pas nécessairement importants. Des temps de calculs importants peuvent tendre à réduire l'utilisation d'un modèle en liaison avec des outils de calibration automatique, d'analyse des incertitudes prédictives et d'optimisation de procédé de traitement (Doherty, 2010a).

L'enjeu du principe de parcimonie consiste donc à développer des modèles compatibles avec une utilisation opérationnelle, en cohérence avec les objectifs de l'étude et la quantité de données

¹² La simplicité est préférable.

disponibles pour le calage. Plus précisément, le choix d'un modèle parcimonieux est guidé par les considérations suivantes (Doherty, 2010a) :

- Un temps de calcul limité, compatible avec l'estimation des incertitudes.
- Un niveau de paramétrisation en adéquation avec le nombre de données disponibles.
- Une échelle spatio-temporelle adaptée aux besoins de l'étude et des données disponibles.

Toutefois, il est reconnu que dans le cadre de modèle de transport réactif de contaminants, des modèles complexes et/ou une paramétrisation détaillée peuvent être nécessaires afin de simuler les mécanismes principaux (Hunt et al., 2007).

4.1.3 Démarche adoptée

Face à ces considérations, il apparaît évident dans notre contexte d'étude qu'un consensus entre la complexité des modèles utilisés et la possibilité d'utiliser ces modèles comme un outil d'aide décisionnelle doit être trouvé.

Dans le chapitre 2, une distinction a été faite entre le calage simple et l'analyse des incertitudes, tâches pour lesquelles des objectifs ont été affectés. Ceci étant, les deux approches se rapportent à l'opération de calage, définie comme consistant à estimer les valeurs des paramètres du modèle à partir d'observations. Dans le premier cas, l'objectif est de trouver une valeur optimale du jeu de paramètres ; dans le deuxième cas, il s'agit de déterminer une distribution des paramètres (statistique bayésienne) ou une incertitude associée à la valeur optimale (statistique classique).

Même si les algorithmes MCMC (cf. chapitre 2) récemment développés pour l'application d'une approche bayésienne sont de plus en plus performants, leur utilisation dans le cadre de modèles de transport réactif à l'échelle du site est très demandeuse en temps de calcul, et nécessite l'emploi de gros calculateurs et de techniques de calcul en parallèle. Dans un contexte de recherche opérationnelle et davantage encore dans un contexte purement opérationnel, l'application de l'approche bayésienne semble limitée. Le peu d'étude dans la littérature scientifique mettant en œuvre ces méthodes sur des modèles de transport réactif à l'échelle du site nous conforte dans cette position.

Par conséquent, l'approche développée se basera sur la recherche d'un modèle optimal ayant une structure aussi simple que possible (mais pas simpliste selon la formule employée par (Doherty and Hunt, 2010) et sur l'utilisation d'un outil de calibration automatique, qui présente l'avantage par rapport à une méthode manuelle par essai-erreur, de poser un formalisme mathématique permettant de mieux analyser le problème que constitue la recherche du jeu optimal de paramètres. Ces considérations fond l'objet du présent chapitre. Par la suite, c'est à partir de ce modèle optimal que les outils d'analyse des incertitudes et d'optimisation du procédé seront mis en œuvre respectivement aux chapitres 5 et 6.

Les deux premiers paragraphes de ce chapitre redéfinissent respectivement les notions concernant la construction et la calibration du modèle dans le contexte utilisé. Des exemples d'application de construction et de calibration d'un modèle sont présentés (i) au paragraphe 3 dans un contexte précédent la phase de traitement et (ii) au paragraphe 4 pendant le traitement.

4.2 Démarche de construction du modèle

Dans l'étape de construction du modèle, le modélisateur définit, en fonction des connaissances acquises lors de l'établissement du modèle conceptuel, l'extension du modèle, la discrétisation spatiale et temporelle, le type et l'emplacement des conditions aux limites, et la distribution des

paramètres du modèle. La disponibilité de codes informatiques qui peuvent répondre aux exigences du modèle doit également être évaluée. Cette partie s'appuie principalement sur les guides de modélisations énoncés au chapitre 2 et présentés Annexe 1, et sur les préceptes acquis au cours des travaux de modélisation menés pendant la thèse.

4.2.1 Schématisation du modèle

La taille du domaine modélisé doit couvrir l'ensemble de la zone d'intérêt avec, dans la plupart des cas, la prévision d'une zone spatiale tampon afin de s'assurer que les conditions aux limites du modèle seront suffisamment éloignées pour réduire leurs impacts sur les résultats du modèle. Cela est particulièrement vrai pour la condition limite amont, qui doit être suffisamment éloignée de la zone source pour prendre en compte correctement le phénomène de diffusion, qui peut conduire sur une longue période de temps à avoir des concentrations significative en amont de la source.

La dimension du modèle peut être établie à partir des critères suivants :

- Si les flux verticaux sont peu importants, où s'il n'existe pas de gradient vertical des concentrations en contaminants, alors un modèle 2D peut être utilisé.
- Dans le cas d'une étude particulière concernant des hétérogénéités sur le plan vertical (distribution d'une phase huile ou injection ciblée), alors l'utilisation d'un modèle 2D vertical (en coupe) est recommandée.
- Dans le cas d'une forte hétérogénéité du milieu entraînant des écoulements préférentiels sur le plan vertical et des flux verticaux importants, alors l'utilisation d'un modèle 3D s'avère indispensable. Le procédé de traitement (puits d'injection et/ou puits de pompage crépinés en profondeur ou en surface) peut aussi contraindre l'emploi d'un modèle 3D.

La discrétisation spatiale du domaine modélisé et la discrétisation temporelle doivent être choisies de manière à garantir des durées de calcul raisonnables, afin de permettre le développement du modèle dans le temps imparti au projet. Cependant, il est important de noter que :

- La grille du modèle doit être suffisamment raffinée en présence d'une faible dispersivité. Le nombre de Péclet, qui est le rapport de la taille de la cellule de la grille à la dispersivité, doit être inférieur à 4. L'intérêt de l'utilisation d'une interface graphique permettant de modifier aisément la grille au cours du processus de modélisation est accru dans ce contexte.
- La discrétisation temporelle doit prendre en compte, en fonction du système modélisé, la période nécessaire à la calibration du modèle sur les données historiques et à la réalisation de la prédiction. Le nombre de Courant, qui est le rapport entre le produit de la vitesse du flux convectif et un pas de temps, le tout ramené à la taille des cellules de la grille, doit être inférieur ou égal à 1. Cela indique essentiellement que, pendant un pas de temps donné, une particule de soluté ne peut pas traverser plus d'une cellule du modèle.

4.2.2 Les conditions aux limites et initiales

Les conditions aux limites représentent les règles d'échange des flux entre le domaine modélisé et le milieu extérieur. Dans le cadre de cette étude, sont concernés les flux d'eau et les flux de matière migrant avec l'eau. Les conditions aux limites peuvent, soit être constantes pendant toute la période modélisée, soit varier dans le temps à un rythme défini suivant la discrétisation temporelle appliquée. Nous allons distinguer les conditions limites du modèle d'écoulement et les conditions aux limites du modèle de transport de masse, avant d'évoquer le rôle des conditions initiales.

4.2.2.1 Ecoulement

Dans notre contexte d'étude, les conditions aux limites du modèle d'écoulement des eaux souterraines concernent principalement :

- Les limites amont et aval de la partie de l'aquifère modélisé : D'une manière générale, il est préférable pour la représentativité du modèle que les limites du domaine d'étude soient représentées par des limites hydrauliques réelles de la nappe. Cela n'est pas toujours possible, ce qui oblige parfois à étendre le domaine du modèle au-delà de la zone d'intérêt. Ceci est particulièrement vrai dans le contexte qui nous intéresse, où l'ordre de grandeur des sources de pollution et des panaches associés est de quelques dizaines à centaines de mètres tout au plus.
- La limite supérieure de l'aquifère (la zone non saturée) : Un terme source de surface peut être utilisé pour tenir compte de la recharge.
- Les puits d'extraction/injection : Les puits d'extractions peuvent correspondre aux ouvrages de captage exploitant la nappe étudiée dans les limites du domaine modélisé (AEP, AEI, AEA¹³ et puits individuels), ainsi que les ouvrages mis en œuvre dans le cadre du bio-traitement. Les puits d'injection correspondent *a priori* essentiellement aux ouvrages permettant d'injecter le fluide de traitement.

4.2.2.2 Transport de masse

Les concentrations en espèces chimiques considérées dans le modèle (fond géochimique de la nappe dont les accepteurs d'électrons endogènes et les accepteurs d'électrons exogènes) doivent être renseignées pour chaque terme source considéré dans le modèle d'écoulement, y compris au niveau de la limite amont de la partie aquifère modélisée. D'une manière générale on considère que :

- La composition du fond géochimique de la nappe est renseignée sur la limite amont du domaine, et sur le terme source de surface si l'on considère en première approximation qu'après son transit dans la zone non saturée, l'eau de recharge a une composition proche de celle de la nappe.
- La composition du fluide de traitement (accepteur d'électron exogène) est renseignée sur les termes sources correspondant aux puits d'injection.

La source de contaminants peut être définie par une condition aux limites, en appliquant une concentration ou un gradient de concentration des contaminants sur les cellules ou nœud concernés. Cependant, dans le cadre de ce travail nous ne recommandons pas cette approche car :

- Elle ne permet pas de prendre en compte le phénomène de dissolution et donc la durée de vie de la source.
- Les réactions, notamment de biodégradation, ne peuvent pas se produire dans les cellules où une concentration est fixée comme une condition limite.

4.2.2.3 Conditions initiales

Les conditions initiales définissent l'état du système au début de l'exécution du modèle. En condition transitoire, les conditions initiales sont une partie de l'énoncé du problème mathématique, et ont une influence sur les résultats du modèle. Pour les modèles de transport réactif, les conditions

¹³ AEP : adduction en eau potable, AEI : adduction en eau industrielle, AEA : adduction en eau agricole.

initiales concernent principalement la charge hydraulique, la composition chimique de la nappe, ainsi que la composition initiale de la source de contaminants.

La zone source est communément caractérisée dans le modèle, en définissant pour chacune des mailles du modèle, une saturation en huile et la composition de la phase huile à partir de la situation connue à l'instant de l'étude.

A noter, que dans le cas de modèles d'écoulement transitoire et de dissolution, il peut être nécessaire de tenir compte d'une période initiale permettant l'équilibration des charges et des concentrations en contaminants.

4.2.3 Paramétrisation

4.2.3.1 Hétérogénéité physique du milieu poreux

Les milieux poreux sont caractérisés par une forte hétérogénéité, tant à l'échelle du pore qu'à l'échelle du site d'étude. Dans ce dernier cas, l'hétérogénéité est imputable à une variabilité de la distribution spatiale des formations géologiques (et de leurs constituants) de la matrice aquifère. A cette variabilité est associée une variabilité des propriétés du milieu, notamment de la conductivité hydraulique et de la porosité. Cette hétérogénéité ne peut pas être mesurée en détail (accès indirects ou ponctuels au milieu souterrain), bien que son impact soit pourtant important sur les écoulements d'eau et le transport des éléments, mais aussi sur la distribution de la phase non-aqueuse dans la zone source (cf. chapitre 2).

En modélisation, la caractérisation de l'hétérogénéité du milieu à grande échelle est complexe à mettre en œuvre. Les méthodes numériques discrétisent le domaine spatial en plusieurs milliers d'éléments. Il est ainsi possible d'assigner une valeur pour chacune des propriétés du milieu, telle que la conductivité hydraulique par exemple, à chacun de ces éléments. Cependant, il est clair qu'en raison du problème de parcimonie évoqué précédemment, le nombre de paramètres à identifier est dans ce cas beaucoup trop élevé, et doit impérativement être réduit. La prise en compte de l'hétérogénéité implique souvent la recherche d'un milieu physique homogène équivalent ; il s'agit de rechercher une description continue macroscopiquement équivalente, de sorte que le comportement global du milieu hétérogène soit équivalent au comportement du milieu homogène à l'échelle macroscopique.

Malgré l'existence d'un grand nombre d'articles dans la littérature scientifique, le problème de la mise à l'échelle est loin d'être résolu ; de nombreuses questions, et des débats persistent concernant la manière dont cela doit être traité (Doherty, 2010a). Dans tous les cas, il semble important de garder à l'esprit le principe de parcimonie dans le processus de paramétrisation du modèle. Deux approches communément utilisées pour décrire l'hétérogénéité du milieu poreux sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.2.3.2 Spatialisation des paramètres

On distingue deux sortes de variabilités spatiales des paramètres : la variabilité stochastique (ou statistique), approchée par des méthodes géostatistiques (Yeh and Yoon, 1981) et la variabilité structurée, généralement définie en fonction de la typologie.

De Marsily (Marsily, 1978; Marsily et al., 1984) propose la méthode des points pilotes pour réduire le nombre de paramètres à identifier. Cette méthode, de type stochastique, consiste à déterminer le champ du logarithme de la conductivité hydraulique sur la base de points pilotes introduits sur le

domaine de modélisation (LaVenue et al., 1995; Yeh and Yoon, 1981). Les valeurs sont calculées sur l'ensemble des mailles du domaine par interpolation à partir des valeurs aux points pilotes. Ces derniers sont utilisés comme des points de données ordinaires, dont les valeurs sont des inconnues que l'on ajuste peu à peu pour calibrer le modèle.

Une des méthodes, basée sur la variabilité structurale, qui permet de réduire le nombre d'inconnues, est la zonation (Yeh, 1986). Elle consiste à subdiviser le domaine étudié en plusieurs zones, à chacune desquelles est affectée une valeur inconnue et uniforme de la variable à estimer. L'extension spatiale de ces zones est normalement déterminée suivant les caractéristiques géologiques du domaine étudié. Les erreurs introduites par cette méthode proviennent de l'uniformité de la valeur des paramètres dans chaque zone, et de l'incertitude sur la géométrie de ces zones.

Des hétérogénéités du milieu fortement marquées peuvent avoir un impact important sur le transport de soluté. Pour représenter ce phénomène, privilégier l'emploi de zones à une distribution diffuse (méthode des points pilotes) peut s'avérer indispensable dans certains cas. Comparée à la zonation, la méthode des points pilotes offre un certain nombre d'avantages, notamment une représentation plus fine de l'hétérogénéité, et libère le modélisateur de l'obligation de définir des zones avant le processus d'estimation des paramètres (Doherty, 2003).

4.2.4 Choix du code numérique

Il existe un très grand nombre de codes numériques développés pour simuler les écoulements et/ou le transport et le devenir des polluants dans les sols et les eaux souterraines (en zone saturée et en zone non saturée).

Le choix de l'outil peut être fait en fonction des processus physiques que l'on souhaite simuler, de l'objectif du modèle, et de la maîtrise préalable (ou à défaut de la documentation disponible) de l'outil envisagé.

Nous n'avons pas entrepris de répertorier les codes numériques existants durant ce travail de thèse. Le lecteur pourra se reporter aux travaux récents de Steefel et al. (2014) et aux trois références ci-après qui listent et présentent les caractéristiques des principaux codes numériques utilisés pour la modélisation du devenir de polluants organiques dans les sols et les eaux souterraines :

- L'annexe 1 de la thèse de F. Nex (2004).
- L'annexe 2 du guide de modélisation MACAOH (Côme et al., 2007a).
- L'annexe A du guide méthodologique de l'INERIS (Quiot et al., 2008).

Les outils de modélisation privilégiés dans ce travail de thèse seront présentés au paragraphe 4.4.1 .

4.3 Démarche de calibration du modèle

Le processus d'estimation des paramètres d'un modèle, appelé aussi calibration du modèle (cf. chapitre 2), peut-être représenté comme un problème inverse. Après avoir défini les problèmes inverses, nous présentons dans cette partie la méthode numérique de résolution utilisée dans ce travail de thèse. Enfin, nous décrivons les différentes difficultés rencontrées lors de la résolution du problème inverse, un ensemble de méthodes numériques, ainsi que des « bonnes pratiques » mises en œuvre pour tenter d'améliorer l'efficacité de la résolution du problème inverse.

4.3.1 Introduction aux problèmes inverses

La résolution du problème direct consiste à simuler les variables d'état d'un système, telle que la concentration en contaminants dans la nappe dans le cas d'un modèle de transport réactif, ceci en

résolvant les équations physiques régissant le système à partir des propriétés supposées connues du milieu (Marsily et al., 1999). Cependant il est souvent difficile de définir précisément les propriétés du système aquifère qui permettent d'obtenir une situation idéale où les données simulées coïncident parfaitement avec les données mesurées aux points d'observations.

Généralement, les quantités simulées par le modèle numérique sont plus facilement mesurables que ne le sont les propriétés du système. C'est sur la base de cette observation, qu'a été introduit le concept de problème inverse, qui consiste à estimer les valeurs des paramètres d'entrée du système en se basant sur les variables d'état du système (Neuman, 1973). Les méthodes inverses indirectes tentent, en modifiant les paramètres du système, de minimiser un critère basé sur la différence entre variables simulées par le modèle et variables mesurées aux divers points d'observation (les résidus). Les paramètres ainsi estimés fournissent le meilleur ajustement des valeurs des variables d'état pour le modèle conceptuel considéré. La Figure 4-1, présente l'approche générale utilisée par les méthodes inverses indirectes.

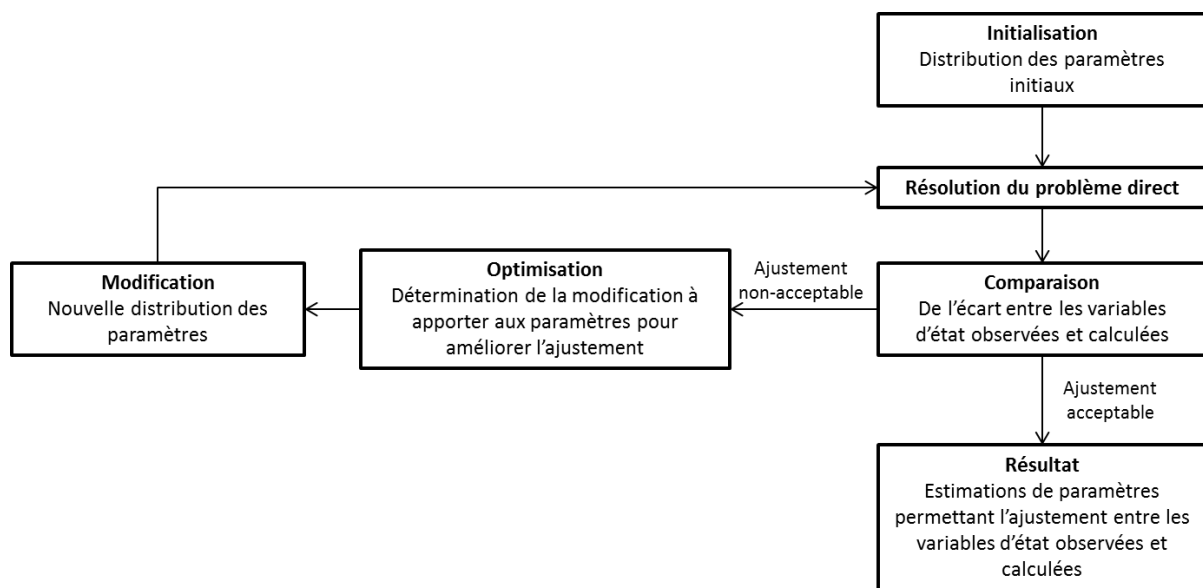


Figure 4-1 : Approche générale utilisée pour l'estimation des paramètres par les méthodes inverses indirectes.

Dans le cas des modèles non linéaires, l'estimation des paramètres est réalisée de façon itérative, jusqu'à ce que la différence entre variables d'état mesurées et calculées soit minimale. Outre le choix des paramètres, dont les valeurs sont ajustées, la mise en œuvre de l'estimation des paramètres par une méthode inverse indirecte nécessite le choix d'une fonction objectif, vérifiant l'adéquation entre les valeurs simulées et observées, et de l'algorithme mathématique qui sera utilisé pour l'optimisation.

4.3.1.1 Définition de la fonction objectif

Il existe deux points de vue pour la définition d'une fonction objectif, selon qu'elle est directement dérivée de l'approche statistique ou non. Dans le cas où aucune théorie statistique n'est prise en compte pour les résidus, le modélisateur définit une relation mathématique qui reflète l'ajustement entre les simulations et les observations de manière conforme à ses objectifs. Parmi ces relations, dont les plus communes ont été présentées au chapitre 2, on retrouve par exemple l'erreur quadratique moyenne normalisée.

Le point de vue statistique consiste à assigner des propriétés statistiques aux résidus. Le jeu optimal de paramètres est ensuite défini comme celui qui maximise la vraisemblance des résidus. La vraisemblance, « likelihood » en anglais, représente la probabilité d'observer le jeu de données dont on dispose, avec le modèle que l'on utilise, sous l'hypothèse que la structure supposée des résidus est vraie.

Il existe différentes formes de la fonction de vraisemblance suivant les hypothèses faites sur les caractéristiques des résidus (Shi et al., 2014; Vrugt et al., 2008). Lorsque l'on fait l'hypothèse que la distribution des résidus suit une loi normale centrée sur zéro, alors la fonction de vraisemblance est équivalente à une fonction pondérée au sens des moindres carrés (weighted least square function). Actuellement, l'approche statistique est, dans la majorité des cas, appliquée sous ces hypothèses (Shi et al., 2014).

4.3.1.2 Algorithmes de calage

L'algorithme de calage est défini comme la procédure qui consiste à rechercher les valeurs du jeu de paramètres optimisant (maximisation ou minimisation) la fonction objectif retenue. Cette dernière peut être considérée comme une fonction des paramètres du modèle, à savoir une surface dont la dimension est égale au nombre de paramètres. L'objectif est de déterminer les valeurs des paramètres correspondants à l'optimum de cette surface. Cette approche, qui tente de déterminer le jeu de paramètres optimal compte tenu des données disponibles, est une approche déterministe dérivée de l'approche du maximum de vraisemblance (Carrera and Neuman, 1986; Marsily et al., 1999; McLaughlin and Townley, 1996).

Les différents algorithmes d'optimisation permettant l'estimation du maximum de vraisemblance ont été présentés au chapitre 2. Dans ce travail, le problème d'optimisation est traité à l'aide de l'algorithme de Gauss-Marquart-Levenberg implémenté dans les logiciels de résolution du problème inverse PEST (Doherty, 2014a, 2010b) et PEST++ (Welter et al., 2015) qui sont des logiciels au code source ouvert. Les développements mathématiques relatifs à l'approche utilisée sont présentés dans les paragraphes suivants.

NB : Le logiciel PEST (Doherty, 2014a, 2010b) a d'abord été utilisé dans les travaux de thèse ; il présente l'avantage d'être largement utilisé pour l'estimation automatisée des paramètres dans des contextes de modèles non linéaires, d'être bien documenté et disponible sous les systèmes d'exploitation Linux et Windows. Nous nous sommes ensuite tournés vers le logiciel PEST ++ (Welter et al., 2015) qui présente plusieurs avantages :

- *Facilité d'implantation et performance des calculs en parallèle sur un ordinateur multi-cœurs. Cette caractéristique devenant la norme sur les ordinateurs classiques (qui présentent au minimum deux cœurs, et plus largement quatre cœurs de nos jours), cet avantage nous a paru important dans la perspective d'une utilisation opérationnelle de la méthodologie de modélisation développée ici.*
- *Simplicité d'implémentation d'une méthodologie de régularisation (présentée au paragraphe 4.3.5.3), permettant de rendre plus robuste et plus rapide la résolution des problèmes inverses.*
- *Compatibilité complète avec le logiciel PEST. Tous les fichiers d'entrées et utilitaires¹⁴ de ce dernier sont compatibles avec le logiciel PEST++.*

¹⁴ Les utilitaires sont des programmes fournis avec le logiciel PEST permettant de faciliter son utilisation.

Le choix de l'utilisation de PEST++ est apparu tardivement dans la thèse, car il résulte d'une réflexion menée avec une équipe de recherche australienne en fin d'année 2014 (Henning Prommer et Adam Siade) et de l'amélioration de notre connaissance des outils et méthodes informatiques. De plus, la partie du logiciel PEST++ utilisée est disponible dans sa dernière version¹⁵ uniquement depuis octobre 2014 sous Windows et depuis l'été 2015 sous Linux.

4.3.2 Résolution du problème inverse

4.3.2.1 Formulation par moindres carrés

Un problème inverse non linéaire peut être représenté par une relation reliant le vecteur de paramètres \bar{p} et les observations générées par le modèle \bar{c} suivant l'équation :

$$\bar{c} = X(\bar{p}) \quad (4.1)$$

où X est une matrice de dimension $m \times n$ représentant les actions du modèle, avec m le nombre d'observations générées par le modèle compris dans le vecteur \bar{c} , et n le nombre de paramètres du modèle contenus dans le vecteur \bar{p} .

L'application X est supposée non linéaire, ce qui rend plus difficile la résolution du problème inverse. Nous allons donc introduire une formulation sous la forme d'une fonction pondérée au sens des moindres carrés à minimiser :

$$\text{minimiser } \Phi(\bar{p}) = \sum_{i=1}^m [w_i(\bar{c}_i^* - \bar{c}_i)]^2 \quad (4.2)$$

où Φ représente la fonction objectif à minimiser, w_i est le poids attribué à la $i^{\text{ème}}$ observation, et \bar{c}_i^* est un vecteur d'ordre m qui contient les données d'observations expérimentales. En notation matricielle, la fonction objectif s'exprime par la relation :

$$\Phi(\bar{p}) = (\bar{c}^* - X\bar{p})^t Q (\bar{c}^* - X\bar{p}) \quad (4.3)$$

avec Q la matrice diagonale ($m \times m$) des pondérations, ayant comme éléments, le carré des poids w_i attribués à chaque observation, et t l'opérateur transposé.

Dans le cas où l'opérateur X est non linéaire il n'est pas possible de déterminer le minimum de la fonction objectif exprimée suivant la relation (4.3). La relation (4.1) peut être localement linéarisée en générant un ensemble d'observations \bar{c} correspondant au vecteur \bar{p} , qui ne diffère que légèrement de \bar{p}_0 , en utilisant une expansion de Taylor de la manière suivante (Carrera and Neuman, 1986) :

$$\bar{c} = \bar{c}_0 + J(\bar{p} - \bar{p}_0) \quad (4.4)$$

où J est la matrice Jacobienne de X , c'est-à-dire la matrice constituée de m lignes (une pour chaque observation), les n éléments de chaque colonne étant les dérivées de la $m^{\text{ème}}$ observation par rapport au $n^{\text{ème}}$ paramètre. Les éléments de la matrice sont appelés coefficient de sensibilité. La procédure d'estimation est dans ce cas réalisée par itérations successives à partir d'une valeur

¹⁵ Dans les versions ultérieures l'algorithme de Gauss-Marquart-Levenberg, implémenté dans PEST, avait été modifié.

initiale dans l'espace des paramètres \bar{p}_0 , qui sera mis à jour à chaque nouvelle itération. Le choix du jeu initial de paramètres influe sur l'efficacité de l'algorithme.

La fonction objectif du modèle linéarisé s'exprime selon la méthode de moindres carrés par la relation suivante :

$$\Phi = (\bar{c}^* - \bar{c}_0 - J(\bar{p} - \bar{p}_0))^t Q (\bar{c}^* - \bar{c}_0 - J(\bar{p} - \bar{p}_0)) \quad (4.5)$$

Le vecteur \bar{p} permettant de minimiser la fonction objectif Φ est donné par la relation :

$$\bar{p} = \bar{p}_0 + \bar{u} \quad (4.6)$$

où \bar{u} est le vecteur de modification des paramètres qui s'écrit selon la formule de Gauss-Newton de la manière suivante :

$$\bar{u} = (J^t Q J)^{-1} J^t Q (\bar{c}^* - \bar{c}_0) \quad (4.7)$$

Comme cette équation est basée sur un modèle linéarisé, il n'est pas possible d'obtenir directement une valeur de Φ minimale pour $\bar{p}_0 + \bar{u}$. La valeur minimale de la fonction objectif Φ est atteinte par itérations successives, en modifiant progressivement le vecteur de paramètre \bar{p}_0 (cf. Figure 4-2).

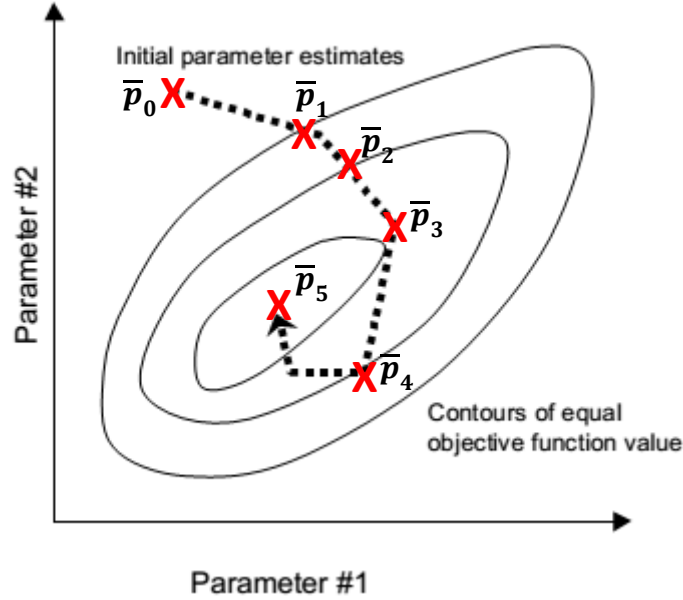


Figure 4-2 : Processus de convergence itérative (5 itérations) vers une fonction objectif minimum pour un problème à deux paramètres (d'après (Doherty, 2005)).

Afin d'optimiser la minimisation de la fonction objectif Φ , il est nécessaire que le vecteur de modification des paramètres \bar{u} suive la direction de plus grande pente de la fonction objectif définie par son gradient.

4.3.2.2 Calcul du gradient de la fonction objectif

Le processus de convergence itérative vers la fonction objectif minimum est réalisé dans PEST à partir de l'algorithme de Gauss-Marquardt-Levenberg (GMLA). Cette méthode consiste à calculer la direction de descente de la fonction objectif à partir de la méthode des gradients. Le gradient de la fonction objectif dans l'espace de paramètre est désigné par le vecteur \bar{g} . Il indique le sens de la plus grande variation de la fonction objectif. Le $i^{ème}$ élément du vecteur \bar{g} est défini comme :

$$\bar{g}_i = \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{p}_i} \quad (4.8)$$

Le vecteur \bar{g} est calculé par la méthode des sensibilités, nécessitant le calcul de la matrice Jacobienne suivant la relation :

$$\bar{g} = -2J^t Q r \quad (4.9)$$

avec $r = \bar{c}^* - \bar{c}_0$ le vecteur des résidus de l'ensemble de paramètres considéré. L'angle formé par le vecteur \bar{u} et l'inverse du vecteur \bar{g} ne peut pas être supérieur à 90° , sinon la modification des paramètres provoque une augmentation de la fonction objectif, c'est à dire l'inverse de ce que l'on recherche. Il est possible d'ajuster le vecteur \bar{u} dans la direction opposée au vecteur \bar{g} , en introduisant le paramètre « Marquardt ». Le vecteur \bar{u} est alors modifié de la manière suivante :

$$\bar{u} = (J^t Q J + \alpha I)^{-1} J^t Q r \quad (4.10)$$

où α est le paramètre de « Marquardt », I est la matrice identité ($n \times n$).

D'après les équations (4.9) et (4.10), il est clair que plus le paramètre α est grand, plus la direction de \bar{u} se rapproche de celle de $-\bar{g}$. Dans ce cas, la méthode GMLA se rapproche de la méthode des gradients. Cependant lorsque les paramètres sont fortement corrélés entre eux, la direction du vecteur \bar{u} est préférable à la direction du vecteur \bar{g} afin d'éviter le phénomène d'«Hemstitching» (cf. Figure 4-3). Par conséquent lorsque l'on s'approche de la valeur optimum de la fonction objectif, il est préférable d'utiliser des valeurs faibles du paramètre « Marquardt ».

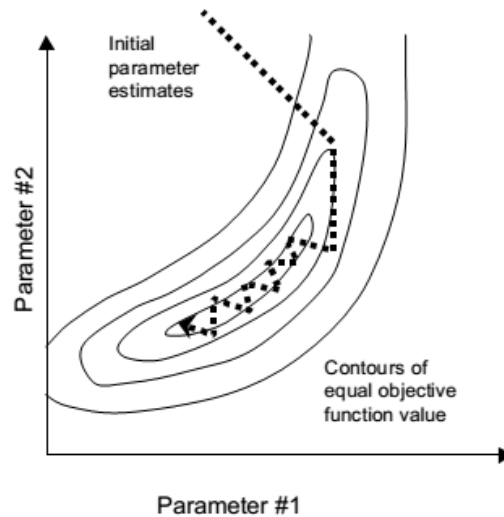


Figure 4-3 : Phénomène d'hemstitching pour des paramètres fortement corrélés entre eux (Doherty, 2005).

4.3.2.3 Magnitude optimale et normation du vecteur \bar{u}

Le paramètre « Marquardt » permet de faire pivoter le vecteur \bar{u} dans la direction favorable. Afin de rendre optimale la magnitude du vecteur \bar{u} , un multiple de \bar{u} est ajouté à la relation suivante :

$$\bar{p} = \bar{p}_0 + \gamma \bar{u} \quad (4.11)$$

Le facteur multiplicatif γ le plus adapté à la convergence est calculé automatiquement à partir des composantes de la matrice Jacobienne et des poids accordés aux observations. Il permet de limiter la modification du vecteur de paramètre \bar{p}_0 .

Pour de nombreux problèmes, le modèle implique des paramètres et observations de différentes natures et ordres de grandeurs. Pour améliorer la méthode d'un point de vue numérique, on utilise une matrice d'ajustement S diagonale ($n \times n$) définie par la relation :

$$S = (J^t Q J)^{-1/2} \quad (4.12)$$

Dans ce cas, le vecteur \bar{u} est calculé de la manière suivante :

$$S^{-1}\bar{u} = ((JS)^t Q JS + \alpha S^t S)^{-1} (JS)^t Q r \quad (4.13)$$

Cette définition est identique, d'un point de vue mathématique, à la précédente définition de \bar{u} , mais elle est plus performante d'un point de vue numérique. On note λ , la plus grande valeur de la matrice $\alpha S^t S$, que l'on appellera par la suite le « Marquardt lambda », qui détermine l'importance de la composante suivant \bar{g} dans le calcul du vecteur \bar{u} .

4.3.3 Procédure d'estimation des paramètres par les logiciels PEST/PEST++

L'estimation des paramètres par les logiciels PEST/PEST++ est réalisée de manière itérative, et pour chaque itération, le modèle est exécuté plusieurs fois. Au début, PEST/PEST++ résout le problème direct avec les paramètres initiaux \bar{p}_0 définis par l'utilisateur. A partir des données de sortie du modèle, PEST/PEST++ calcule la fonction objectif. Si la valeur de la fonction objectif est nulle, alors le modèle est calibré, et le processus s'arrête. Dans le cas contraire, la première itération d'optimisation est entreprise.

Chaque itération débute par le calcul de la matrice Jacobienne. A partir des valeurs contenues dans cette matrice, le gradient \bar{g} de la fonction objectif est calculé. Afin de faire pivoter le vecteur de modification des paramètres \bar{u} dans la direction de la plus grande variation de la fonction objectif, le paramètre « Marquardt lambda » le plus adapté est recherché :

- L'équation permettant d'obtenir le vecteur \bar{u} est résolue en utilisant la valeur initiale du paramètre «Marquardt lambda » définie par l'utilisateur. Le vecteur des paramètres \bar{p}_0 peut ainsi être modifié. Le nouveau vecteur de paramètre \bar{p} obtenu est introduit dans le modèle. Le modèle est exécuté, et la fonction objectif correspondant au nouveau résultat est évaluée.
- Une série de sous-itérations est alors entamée. Plusieurs valeurs de paramètre «Marquardt lambda» sont testées pour tenter de trouver la valeur qui minimise la fonction objectif pour la même matrice Jacobienne, c'est-à-dire au sein de la même itération d'optimisation.

L'itération suivante débute par le calcul de la matrice Jacobienne, en utilisant le vecteur de paramètre estimé à l'itération précédente. Les valeurs des paramètres sont ainsi optimisées par itérations successives.

4.3.4 Difficultés des problèmes inverses

Nous présentons dans ce paragraphe une série de problèmes rencontrés dans la résolution du problème inverse, qui limitent *de facto* leur utilisation, et peuvent entrainer des résultats erronés dans l'utilisation du modèle. Dans les paragraphes suivants, un ensemble de solutions à mettre en œuvre pour les diminuer, voire s'en affranchir, sera présenté. Dans ces différentes parties, nous n'avons la prétention ni de dresser une liste exhaustive, ni de classer ou hiérarchiser les problèmes rencontrés lors de la résolution de problèmes inverses et les solutions existantes pour y faire face, mais simplement de présenter les notions et méthodes les plus courantes et/ou qui se sont avérées être utiles dans les travaux de modélisation réalisés dans ce travail de thèse.

4.3.4.1 Problème mal posé

Les problèmes mathématiques peuvent être répartis en deux classes distinctes : les problèmes dits bien posés et les problèmes dits mal-posés. Pour les problèmes bien posés au sens d'Hadamard, les

trois conditions suivantes sont vérifiées : Existence d'une solution, unicité de la solution et stabilité de la solution (lorsque de faibles variations des données d'entrées modifient faiblement les résultats du modèle). Par opposition, dans les problèmes mal posés au sens d'Hadamard, au moins l'une des trois conditions précédentes n'est pas remplie (Neuman, 1973).

En raison de la complexité de certains systèmes réels et du manque de données disponibles, les problèmes inverses en modélisation sont communément mal posés au sens d'Hadamard (Marsily et al., 1999). En effet, nous obtiendrons à l'issue de la résolution du problème inverse, une solution du jeu de paramètres \bar{p} s'approchant au mieux, c'est-à-dire à un facteur d'erreur près nommé ε_p , de la solution idéale \bar{p}_r permettant de modéliser les données réelles et non celles mesurées, puisque l'on considère que l'erreur sur l'estimation des paramètres provient d'une part de l'erreur structurelle du modèle et d'autre part de l'erreur de mesure sur les données d'observation (cf. paragraphe 4.3.7.5). Par extension, cela met également en évidence le fait que toute solution \bar{p} , s'approchant à ε_p près de la solution idéale \bar{p}_r , est une solution possible au problème inverse posé. Finalement, quelle que soit la méthode de résolution que l'on choisit, un problème inverse peut n'avoir aucune solution au sens strict, mais beaucoup de solutions à ε_p près.

4.3.4.2 Système sous-déterminé et sur-déterminé

L'une des raisons à l'origine d'un problème mal posé concerne le nombre de mesures disponibles et le nombre de paramètres à estimer, ou plus précisément, la quantité d'informations contenues dans les mesures, et le nombre effectif de paramètres à estimer. Dans de nombreux cas, de grandes quantités de données sont disponibles, et des modèles relativement simples sont nécessaires pour expliquer ces données. Ces systèmes sont sur-déterminés, dans le sens où il existe suffisamment de données pour permettre une estimation précise et unique de chaque paramètre du modèle (Doherty et al., 2011).

Dans le cas où il n'est pas possible d'estimer la valeur de chaque paramètre de manière unique au regard des informations contenues dans les données d'observations, alors le modèle est qualifié de sous-déterminé (Doherty et al., 2011, 2010; Kitanidis, 2015). Cette situation est rencontrée lorsque :

- Le nombre de paramètres à estimer est supérieur aux nombres d'observations disponibles.
- Les paramètres sont fortement corrélés entre eux.
- Un ou plusieurs paramètres sont insensibles, c'est-à-dire que les données d'observations n'apportent aucune information sur la valeur du paramètre.

La résolution inverse d'un problème sous-déterminé conduit à l'existence de plusieurs solutions (non-unicité) et d'une instabilité numérique.

4.3.4.3 Non-linéarité des modèles

Une autre difficulté rencontrée lors de la résolution d'un problème inverse tient au fait que dans le cas de problèmes non linéaires, la surface de réponse de la fonction objectif est susceptible de présenter des non-linéarités importantes. Dans ce cas, outre le minimum global, la fonction objectif peut posséder des minimums locaux (cf. Figure 4-4) et la méthode d'optimisation peut converger vers n'importe lequel de ces minima.

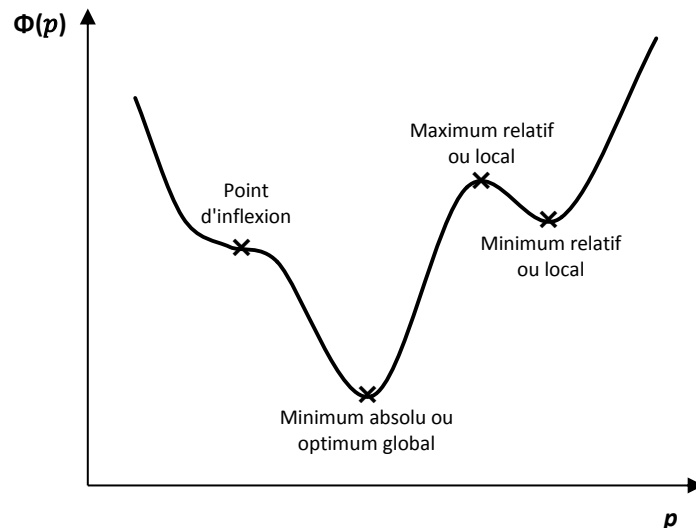


Figure 4-4 : Minimums locaux et minimum global d'une fonction objectif pour un problème à un paramètre p .

4.3.5 Régularisation

Comme nous l'avons vu précédemment, à un problème inverse mal posé ne répond pas une unique solution, mais un ensemble de solutions à ε_p près. Cela signifie qu'il est nécessaire d'utiliser des méthodes permettant de trouver la solution dite « optimale ». Les approches permettant de faciliter la résolution d'un problème inverse mal posé dans le cadre d'une approche des moindres carrés sont regroupées sous le terme de régularisation (Doherty et al., 2011). Les méthodes de régularisation des problèmes mal posés les plus couramment utilisées sont la régularisation de Tikhonov et la décomposition en valeurs singulières tronquées (en anglais « truncated singular value decomposition ») (Tonkin and Doherty, 2005). Comme le précise (Welter et al., 2015), l'emploi du paramètre « Marquardt lambda » dans l'algorithme de Gauss-Marquardt-Levenberg (GMLA), a aussi pour effet de régulariser le processus d'estimation. En outre, nous verrons que certaines méthodes de régularisations présentent aussi l'avantage d'éviter que la solution ne converge vers un minimum local.

NB : Il existe de nombreuses variables d'entrées permettant de régler l'algorithme GMLA tel qu'il est implémenté dans PEST et PEST++, que ce soit dans sa forme régularisée ou non. Nous retenons dans les paragraphes suivants les variables qui se sont avérées utiles dans notre contexte d'étude. Pour de plus amples informations sur l'ensemble des variables existantes, nous invitons le lecteur à se référer aux deux références suivantes, qui les présentent de manière exhaustive et détaillée (Doherty, 2014a, 2005; Welter et al., 2015).

4.3.5.1 Le paramètre Marquardt lambda

Le rôle du Marquardt lambda

L'ajout du paramètre « Marquardt lambda » tend à rendre la matrice $J^t Q J$ (appelée aussi « matrice normale » (Doherty, 2005)) mieux conditionnée, ce qui a un effet stabilisateur, et constitue une forme de régularisation. Son rôle pour faire tourner le vecteur de mise à niveau des paramètres dans la direction de plus grande pente est précieux pour améliorer la capacité de recherche de la solution d'un problème de moindres carrés non linéaire. En effet, le test de différentes valeurs du paramètre « Marquardt lambda » permet d'explorer une grande partie de l'espace des paramètres, et aide à prévenir le piégeage dans un minimum local (Welter et al., 2015).

Implémentation dans PEST / PEST++

Le paramétrage permettant de définir le nombre et les valeurs du paramètre « Marquardt lambda » est différent suivant le logiciel utilisé. Dans PEST il est nécessaire d'indiquer une valeur initiale du « Marquardt lambda », un critère d'ajustement et d'arrêt du processus de recherche¹⁶, alors que dans PEST++, une liste de valeurs standards¹⁷ à tester doit être fournie (ou alors une liste de valeurs par défaut sera automatiquement utilisée). L'expérience acquise pendant les travaux de thèse nous a permis de constater que ce paramétrage est important, et entraîne des résultats et/ou des temps nécessaires, à la convergence différents. Les valeurs par défaut fournies par PEST et PEST++ entraînent un mouvement différent de recherche du paramètre « Marquardt lambda » le plus adapté. Dans notre travail, les paramètres par défauts dans PEST++ sont apparus efficaces, alors que le critère d'arrêt conseillé par Doherty (2005) dans PEST était un peu trop strict.

4.3.5.2 La régularisation de Tikhonov

Théorie

La régularisation de Tikhonov permet de guider l'estimation des paramètres en incorporant une connaissance *a priori* sur le jeu de paramètres à estimer. Les équations de régularisation décrites par Doherty (2003) sont typiquement basées sur des schémas de différenciation, tels que la différence entre la valeur d'un paramètre et la valeur encapsulée dans les informations *a priori*. La mesure de l'inadéquation concernant les équations de régularisation est décrite par une fonction objectif de régularisation semblable dans la forme à la fonction objectif Φ définie à l'équation (4.3) :

$$\Phi_r = (\bar{e} - R\bar{p})^t Z (\bar{e} - R\bar{p}) \quad (4.14)$$

avec Φ_r la fonction objectif de régularisation de Tikhonov, R une matrice qui contient les relations de régularisation entre les paramètres, Z une matrice diagonale contenant le carré des poids de régularisation, et \bar{e} le vecteur contenant les observations de régularisation. L'inclusion de la fonction objectif de régularisation dans le problème inverse est réalisée suivant l'équation :

$$\Phi_t = \Phi + \mu\Phi_r = (\bar{c}^* - J\bar{p})^t Q (\bar{c}^* - J\bar{p}) + \mu (\bar{e} - R\bar{p})^t Z (\bar{e} - R\bar{p}) \quad (4.15)$$

où Φ_t est la fonction objectif globale, Φ est la fonction objectif définie à l'équation (4.3) et μ est un facteur de pondération de la régularisation. Au cours de chaque itération d'optimisation, le poids de régularisation μ est calculé suivant une procédure itérative en fonction de la valeur de la fonction objectif cible¹⁸ Φ' définie par l'utilisateur, qui exprime la valeur pour laquelle le modèle est considéré comme calibré (cf. paragraphe 4.3.7).

Le facteur μ permet de gérer le compromis entre l'ajustement aux valeurs observées, d'une part, et l'écart aux valeurs préférées des paramètres, d'autre part. La sélection d'une valeur μ appropriée est cruciale. Si μ est trop grand, on risque d'obtenir un mauvais ajustement entre les valeurs observées et simulées. Si μ est trop petit, les valeurs des paramètres risquent de différer fortement des contraintes de régularisation, qui contiennent souvent nos hypothèses sur les valeurs des paramètres raisonnables.

¹⁶ Respectivement via les variables RLAMBDA1, RLAMFAC et PHIRATSUF ou PHIREDLAM.

¹⁷ Via la variable LAMBDAS.

¹⁸ Via la variable PHIMLIM.

Implémentation dans PEST / PEST++

Lorsque le problème inverse est régularisé, les valeurs des paramètres initiaux contenus dans le vecteur \overline{p}_0 doivent correspondre aux valeurs estimées à partir des connaissances d'expert et/ou de mesures locales (Doherty and Hunt, 2010). Dans le cas d'un modèle d'écoulement et de transport réactif, les informations *a priori*, peuvent consister en des valeurs locales de conductivité hydraulique, de porosité efficace, de dispersion, autant de valeurs le plus souvent obtenues par l'interprétation d'essais de pompage et de traçage, mais aussi des valeurs de cinétiques de dégradation obtenues par essais push-pull. Pour les paramètres, dont la valeur demeure très incertaine, alors il est possible de considérer la valeur moyenne de la gamme de valeur estimée comme vraisemblable d'un point de vue hydrogéochimique.

Les équations de régularisation sont écrites¹⁹ à partir des valeurs du jeu de paramètre \overline{p}_0 renseignées par le modélisateur. Ainsi, les contraintes de régularisation sont parfaitement remplies par les valeurs des paramètres initiaux, et la fonction de régularisation initiale Φ_r est égale à zéro.

Il est possible de régler les poids appliqués à chaque équation de régularisation (contenus dans Z) de différentes manières (Doherty, 2014a). Nous présenterons les deux cas qui nous apparaissent comme les plus utiles dans notre contexte d'étude :

- Adopter une variable d'ajustement des poids²⁰ présente dans PEST. Les poids appliqués aux contraintes individuelles ou groupées (lorsqu'il existe des groupes de paramètres, cf. paragraphe 4.3.6.1) sont ajustés automatiquement, de manière à ce que les sensibilités de chaque contrainte (ou groupe de contraintes) de régularisation soient les mêmes.
- Appliquer des poids différents aux contraintes individuelles ou groupées²¹, pour contraindre plus fortement certains paramètres (ou groupes de paramètres) de régularisation selon l'incertitude *a priori*.

La valeur cible de la fonction objectif à atteindre, Φ' doit être renseignée²² de manière à contraindre le problème de minimisation régularisé. Plus la fonction objectif se rapproche de la valeur cible Φ' et plus les conditions de régularisation sont exprimés dans le processus d'estimation des paramètres. Par conséquent si la valeur cible Φ' est trop faible alors la régularisation aura un effet négligeable et les paramètres estimés seront très éloignés des informations *a priori* encapsulés dans le vecteur \bar{e} .

Avantages et limites de la méthode

La prise en compte d'informations *a priori* permet de stabiliser le processus d'inversion, et ainsi d'améliorer la formulation du problème inverse en réduisant le problème de non-unicité de la solution (Carrera and Neuman, 1986; Kowalsky et al., 2004). En outre, l'insertion d'informations *a priori* dans la fonction objectif peut permettre de déterminer plus facilement le minimum global, et d'éviter que la solution ne converge vers un minimum local.

En l'absence de ces contraintes, la minimisation de la fonction objectif peut être effective, et le modèle considéré comme calibré sans que le jeu de paramètres estimé soit optimal en raison de valeurs de paramètres géologiquement irréalistes. La possibilité de se prémunir de ce désagrément,

¹⁹ En utilisant l'utilitaire PEST ADDREG1.

²⁰ En fixant la variable IREGADJ à 1.

²¹ Dans ce cas, il est nécessaire de fixer la variable IREGADJ à 3.

²² Via la variable PHIMLIM.

souvent rencontré dans nos travaux de modélisation, nous a amenés à utiliser la régularisation de Tikhonov de manière systématique.

Malgré cet avantage indéniable, il est important de garder à l'esprit que cette méthode de régularisation présente des limites en présence de paramètres dont l'information *a priori* est incertaine. En effet, l'adhérence de la valeur de ces paramètres à l'information *a priori* durant le processus d'optimisation ne signifie pas que l'information *a priori* était pertinente, mais peut être la résultante de l'influence des contraintes de régularisation sur l'estimation.

4.3.5.3 Décomposition en valeurs singulières tronquées

Théorie

Pour les modèles sur-paramétrés, où les paramètres ne sont pas estimables de manière unique à cause de non-sensibilité ou de corrélation, la matrice normale $J^t Q J$ ne peut pas être inversée, ou son inversion entraîne une instabilité numérique importante. La décomposition en valeur singulière tronquée (appelé « méthode TSVD » par la suite) permet de réduire la dimension du problème d'estimation des paramètres pour permettre l'inversion de cette matrice. Les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice $J^t Q J$ sont calculés en décomposant cette matrice de la manière suivante :

$$J^t Q J = V \Lambda V^t \quad (4.16)$$

où V est la matrice orthogonale ($V^t = V^{-1}$), qui contient les vecteurs propres de $J^t Q J$, et Λ est une matrice diagonale qui contient les valeurs propres de la matrice $J^t Q J$.

La matrice des valeurs propres Λ est divisée en deux groupes, Λ_1 et Λ_2 , de telle sorte que les valeurs propres présentant un rapport valeur propre/valeur propre maximum inférieur à un seuil de troncature défini par le modélisateur²³, soient affectées à Λ_2 , et que les autres valeurs singulières sont affectées à Λ_1 , ce qui permet d'écrire :

$$J^t Q J = [V_1 V_2] \begin{bmatrix} \Lambda_1 & 0 \\ 0 & \Lambda_2 \end{bmatrix} [V_1 V_2]^t \quad (4.17)$$

avec V_1 la sous-matrice contenant les vecteurs orthogonaux couvrant l'espace de solution de l'espace des paramètres, et V_2 la sous-matrice contenant les vecteurs orthogonaux couvrant l'espace nul de l'espace des paramètres (mieux connue dans sa traduction anglaise sous le terme de « null space »).

En combinant l'équation (4.10) et les combinaisons de paramètres qui appartiennent à l'espace de solution, alors le vecteur de modification des paramètres \bar{u} s'exprime selon l'équation suivante :

$$\bar{u} = (V_1 \Lambda_1 V_1^t + \alpha I)^{-1} J^t Q_r \quad (4.18)$$

Par la suite, la fonction objectif est minimisée selon la méthode GMLA décrite précédemment.

²³ Via la variable EIGHTHRESH.

Implémentation dans PEST++

La méthode TSVD peut être utilisée de deux façons différentes :

- La première méthode (régularisation TSVD) consiste à appliquer une décomposition en valeur singulière de la matrice normale, lors de son inversion pour le calcul du vecteur de modification des paramètres. Communément, une valeur de troncature de l'ordre de 1.10^{-5} à 1.10^{-7} est utilisée pour sélectionner les vecteurs propres couvrant l'espace de solution. Dans cette méthode, la décomposition en valeur propres de la matrice normale est entreprise à chaque itération, après le calcul de la matrice Jacobienne.
- La seconde méthode (régularisation hybride) consiste à utiliser des « supers paramètres », qui sont définis à partir des combinaisons de paramètres (vecteurs propres de la matrice normale) couvrant l'espace de solution. Dans ce cas, les « supers paramètres » sont estimés à la place des paramètres de base (Tonkin and Doherty, 2005). Ci-après, nous détaillons plus précisément cette méthode.

Le nombre de « supers paramètres » est défini²⁴ à partir de la matrice Jacobienne du modèle, calculée avant le début du processus d'optimisation²⁵. Le nombre de « supers paramètres » correspond alors au nombre de valeurs propres qui présentent un rapport valeur propre/valeur propre maximum de l'ordre de 1.10^{-5} à 1.10^{-7} . Par la suite, le processus d'estimation des paramètres utilise les “super paramètres” sélectionnés exactement comme des paramètres.

Dans cette approche, on fait l'hypothèse que les sensibilités contenues dans la matrice Jacobienne calculée avec les paramètres de base n'évoluent pas au cours du processus d'estimation des paramètres. Cependant, dans le cas d'un modèle fortement non linéaire, cette hypothèse est peu plausible. Dans ce cas, il est possible que les « supers paramètres » définis au début du processus d'inversion ne couvrent pas l'espace de solution de l'espace des paramètres estimables à la fin du processus d'inversion, ce qui entraîne un calage du modèle insatisfaisant.

Afin de faire évoluer le calcul des “super paramètres”, PEST++ offre la possibilité de basculer automatiquement d'une itération d'optimisation basée sur les paramètres de base à une itération basée sur les « supers paramètres ». Par conséquent, il est possible de re-calculer périodiquement la matrice Jacobienne à partir des paramètres de base, ce qui permet ainsi de définir de nouveaux « supers paramètres » au cours du processus d'inversion.

Par manque de retour d'expérience sur la périodicité à adopter, nous pouvons citer le paramétrage utilisé par Welter et al. (2015) comme paramétrage recommandé, à savoir une itération d'optimisation avec les paramètres de base toutes les quatre itérations réalisées avec les « supers paramètres »²⁶.

Avantages et limites de la méthode

La première variante de l'implémentation de la méthode TSVD (régularisation TSVD) présente l'avantage de stabiliser numériquement l'inversion de la matrice normale.

La seconde méthode (régularisation hybride) permet au modélisateur d'augmenter le nombre de paramètres utilisés dans le processus d'optimisation, sachant que la régularisation permet de

²⁴ En utilisant l'utilitaire PEST SUPCALC.

²⁵ En fixant la variable NOPTMAX à -1 ou -2.

²⁶ En fixant la variable N_ITER_BASE à 1 et la variable N_ITER_SUPER à 4.

sélectionner les combinaisons de paramètres estimables compte tenu des informations disponibles. Ceci réduit le nombre de paramètres estimés, et atténue par conséquent la charge numérique du problème inverse. Ainsi, comme le soulignent Hunt et al. (2007) et Doherty and Hunt (2010), en améliorant la représentation de l'hétérogénéité du milieu poreux tout en limitant le nombre de paramètres dans le processus d'inversion, la méthode basée sur la définition de « supers paramètres » rend possible le respect du principe de parcimonie : « simple as possible but not simpler »²⁷.

Toutefois, pour les modèles fortement non linéaires, la subdivision de l'espace des paramètres en espace de solution et espace nul, fondée sur les valeurs initiales des paramètres de base, peut ne pas être applicable pour les valeurs des paramètres optimisés obtenus à partir des « supers paramètres ». En pratique, alterner le calcul de la matrice Jacobienne à partir des paramètres de base et à partir des « supers paramètres » peut aider à prévenir ce désagrément.

4.3.6 Données paramétriques

Comme nous l'avons évoqué, l'estimation des paramètres d'un modèle non linéaire est un processus itératif qui nécessite la définition de valeurs de paramètres initiales. Afin de contraindre le processus de résolution du problème inverse de manière à conserver des valeurs de paramètres plausibles, des valeurs limites inférieures et supérieures doivent aussi être définies pour chaque paramètre. En outre, il est possible de regrouper et de transformer les paramètres. Ces deux procédés sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.3.6.1 Groupes de paramètres

Les paramètres de différents types devraient être affectés à différents groupes de paramètres. Par exemple, les paramètres du transport, de l'écoulement, du terme source devraient être groupés séparément, notamment pour pouvoir assigner différents poids aux contraintes de régularisation par groupe de paramètre.

4.3.6.2 Transformation paramétrique

La formulation du problème inverse peut être améliorée en procédant à une transformation logarithmique des paramètres (en base 10 dans PEST et PEST++). Cette transformation des paramètres présente l'avantage de stabiliser la variation des paramètres les un vis-à-vis des autres, en permettant une mise à l'échelle des paramètres sans changer leurs rangs. Cette considération est importante lorsque les paramètres du modèle présentent des ordres de grandeurs différents, ce qui est particulièrement le cas des paramètres de modèle de transport réactif qui proviennent de mise en équation de différents processus.

Par ailleurs, la transformation des paramètres se traduit souvent par une relation plus linéaire entre un paramètre et la sortie du modèle, ce qui permet ainsi de réduire les difficultés liées au problème de non-linéarité.

4.3.7 Données de conditionnement du problème inverse

Avant de présenter le rôle des données de conditionnement dans la résolution du problème inverse, nous nous attarderons sur les différentes approches envisageables pour l'estimation des paramètres

²⁷ Aussi simple que possible mais pas simpliste.

d'un modèle de transport réactif des eaux souterraines. De ces approches découlent les suggestions concernant l'utilisation des observations utilisées dans la résolution du problème inverse.

4.3.7.1 Transformation de la fonction objectif

Il est possible de caler les modèles sur une forme transformée des données d'observation afin de ramener les résidus à une forme plus homogène. Une transformation logarithmique (Doherty, 2010b), racine carrée, ou puissance (Yin, 2009), permet, par exemple, de rendre plus «visibles» les mesures de faibles valeurs de concentrations en contaminants dans la fonction objectif. Ces dernières, situées en limite du panache, contiennent des informations sur l'hétérogénéité locale. Par ailleurs, dans le cas de modèle de gestion, les prédictions d'intérêt requises se situent souvent dans les faibles valeurs de concentrations. *A contrario*, lorsqu'il est question de réaliser un bilan de masse de la contamination, alors une transformation logarithmique peut ne pas être adaptée, car les concentrations les plus fortes peuvent être sous évaluées par le modèle lorsqu'une telle approche est adoptée (Carniato, 2014).

4.3.7.2 Différentes approches d'estimations des paramètres

Dans le cas d'un modèle de transport réactif des eaux souterraines, les données de conditionnement du problème inverse sont communément de deux types, à savoir les observations de charge hydraulique et les concentrations en contaminants. Comme le précise (Doherty and Hunt, 2010), l'utilisation de ces deux types de données fournit des informations particulièrement efficaces pour décrire l'hétérogénéité géologique du milieu poreux étudié. Cependant, il est important de noter, que les données sur les concentrations en contaminants devront aussi permettre de déterminer les valeurs de paramètres définissant le terme source (quantité de contaminants et cinétique de dissolution) et les réactions de biodégradation (dans le cadre de l'atténuation naturelle et du traitement). Par conséquent, l'estimation simultanée de paramètres définissant l'écoulement des eaux souterraines, le terme source et le transport réactif, sous des données de conditionnement de type concentrations en contaminants peut avoir un impact négatif sur la stabilité globale du problème inverse (Hosseini et al., 2011).

Trois approches sont généralement admises par la communauté scientifique :

- La première consiste à estimer tout d'abord les valeurs et la répartition de la conductivité hydraulique de l'aquifère en utilisant les mesures de charge hydraulique comme données de conditionnement. Par la suite, sur la base des résultats obtenus dans la phase précédente, les concentrations en contaminants sont utilisées pour estimer les paramètres du modèle réactif. Dans cette approche, la calibration du modèle d'écoulement et de transport réactif est découplée. A noter qu'il est aussi possible de rajouter une étape intermédiaire qui consiste à estimer les paramètres de transport en calibrant le modèle de transport non-réactif à partir de données de conditionnement de type traceur des eaux souterraines. Cette démarche est communément utilisée lorsque la calibration du modèle est faite par essai - erreur, ou lorsque seul le modèle d'écoulement est calibré par une méthode inverse (D'Affonseca et al., 2011; Herold et al., 2011; Hosseini et al., 2011; Rinaldi et al., 2014).
- La deuxième approche consiste à coupler les paramètres de transport réactif et les paramètres de conductivité hydraulique pour la résolution simultanée du problème inverse du modèle d'écoulement et du modèle de transport réactif (Datta et al., 2011, 2009; Dokou and Pinder, 2011; He et al., 2010).
- Une troisième approche, de type hybride, repose sur les deux premières. Les paramètres estimés lors de la résolution du problème inverse du modèle d'écoulement sont utilisés

comme paramètres initiaux pour résoudre le problème inverse tel qu'il est formulé dans la deuxième approche (Carniato et al., 2015).

Comme les mesures de concentrations en contaminants contiennent des informations sur le champ d'écoulement, influencé par l'arrangement du milieu poreux souvent complexe et hétérogène, alors les approches deux et trois seront privilégiées dans notre contexte d'étude.

4.3.7.3 Type et groupe des données d'observation

Il est préférable d'affecter les mesures du niveau piézométrique et de concentrations en contaminants à des groupes d'observations distincts (Doherty and Hunt, 2010). Cela permet d'affecter des poids différents à chacun des groupes, et facilite le suivi des progrès du processus d'estimation des paramètres.

Une approche potentiellement utile pour définir un panache de contaminants consiste à affecter la valeur égale à la limite de quantification lorsque la concentration observée est inférieure au seuil de détection. Cette stratégie assure la stabilité du calcul des dérivés, lequel serait mis à mal si une concentration à zéro était affectée (Doherty and Hunt, 2010).

4.3.7.4 Le rôle des poids

Il n'existe pas de prescription universelle sur la manière dont les observations doivent être pondérées pour le calibrage du modèle. Cependant, nous discuterons ici du rôle des poids à l'intérieur d'un groupe et entre les différents groupes d'observation, à partir des recommandations fournies par Doherty and Hunt (2010), en les transposant à notre contexte d'étude.

Pondération entre les différents groupes

Parmi les groupes d'observations, la pondération doit être appliquée de manière à assurer que la valeur de la fonction objectif de chaque groupe soit significative dans la fonction objectif globale au début du processus de calibration. Cela garantit qu'aucun groupe ne soit ignoré durant le processus d'optimisation.

Cependant, lorsque le modèle d'écoulement a préalablement été calibré, la part relative des données de charge hydraulique dans la fonction objectif est normalement faible. L'objectif n'est, dans ce cas, pas de diminuer davantage la part de la fonction objectif correspondant aux mesures de charge hydraulique, mais de garantir un niveau suffisamment bas. Par conséquent, la visibilité du groupe d'observation des charges hydrauliques pourra alors être plus faible que celle du groupe d'observation des concentrations en contaminants dans la fonction objectif initiale.

Pondération à l'intérieur d'un groupe d'observation

A l'intérieur d'un groupe d'observation, un poids est attribué à chaque observation. L'une des approches consiste à attribuer un poids plus fort à une observation fiable, de manière à ce que sa contribution dans la fonction objectif soit plus importante. Un poids inversement proportionnel à l'écart-type de chaque observation est considéré comme le plus approprié. Afin d'estimer le poids des observations, il est nécessaire de réaliser une analyse de l'incertitude des observations, afin d'identifier toutes les sources d'incertitudes présentes dans l'ensemble des données de conditionnement.

Une autre solution consiste à appliquer un poids inversement proportionnel à la magnitude de chaque mesure de concentration. Dans ce cas, la pondération joue un rôle similaire à celui d'une transformation logarithmique de la fonction objectif (Doherty, 2010a).

4.3.7.5 Valeur cible de la fonction objectif

Lorsque la régularisation de Tikhonov est employée dans le processus d'estimation des paramètres, le poids du terme de régularisation dans la fonction objectif est ajusté de façon à atteindre un ajustement spécifié par une valeur cible de la fonction objectif. Plusieurs études ont montré que cette dernière a une forte influence sur l'estimation finale des paramètres, et doit par conséquent être choisie avec soin (Carniato et al., 2015; Fienen et al., 2009).

Le processus d'optimisation est stoppé lorsque la fonction objectif atteint la valeur spécifiée par l'utilisateur de manière à garantir que l'écart entre les données simulées et observée soit en accord avec les incertitudes provenant d'une part des erreurs de mesures des données d'observation et d'autre part des erreurs structurelles du modèle. En partant du principe que l'ensemble des incertitudes ait été correctement estimé, alors cette stratégie permet d'éviter le sur-ajustement (en anglais « overfitting ») des paramètres.

Comme indiqué au paragraphe précédent, il est essentiel d'identifier et de quantifier les sources d'incertitudes provenant des erreurs de mesures. Cependant, l'inadéquation entre les données simulées et observées, est généralement dominée par les incertitudes structurelles plutôt que par les erreurs de mesures (Gupta et al., 2012; Renard et al., 2010; Wellmann et al., 2014). Plusieurs études ont montré que l'erreur structurelle se caractérise par un degré élevé de corrélation des erreurs de chaque observation (Cooley, 2004; Cooley and Christensen, 2006; Doherty and Welter, 2010). Toutefois, la structure de la covariance des erreurs n'est jamais connue, et en utilisant un système de pondération représentant une erreur de mesure spatialement indépendante (tel que décrit aux paragraphes précédent), alors aucun bruit structurel n'est pris en compte dans le modèle.

Dans ce cas, il apparaît que le choix d'une valeur cible de la fonction objectif prenant en compte l'erreur structurelle inévitablement présente dans le modèle mais non quantifiable, sera par principe subjectif, et dépendra de l'ajustement attendu par le modélisateur (Carniato et al., 2015; Doherty, 2010a; Yin, 2009). Deux « bonnes pratiques » peuvent être mises en œuvre afin de guider ce choix :

- Utiliser en première approche une valeur cible de la fonction objectif calculée sur la base des erreurs de mesures. Cette valeur correspond à la valeur minimale de fonction objectif à laquelle on peut prétendre.
- Vérifier les valeurs du jeu de paramètres calibrés. Une structure spatiale ou des valeurs de paramètre irréalistes sont le signe d'un sur-ajustement ou d'une tentative de compensation de l'erreur structurelle. Dans ce cas la valeur cible de la fonction objectif a été sous-estimée et doit être revue à la hausse.

4.3.8 Analyse a posteriori des paramètres estimées

Une fois le modèle calibré, il est possible de calculer la matrice de covariance $C'(\bar{p})$ associée à la distribution probabiliste *a posteriori* des paramètres. Si l'on considère une relation linéaire entre les données d'observation \bar{c}^* et le jeu de paramètres optimal \bar{p} alors :

$$\bar{c}^* = J\bar{p} + r \quad (4.19)$$

où r est le vecteur des résidus (dus aux erreurs de mesures et aux erreurs de structures). Sous cette hypothèse, alors l'action du modèle sur les paramètres peut s'exprimer sous la forme d'une matrice suivant la relation :

$$\begin{bmatrix} \bar{c}^* \\ \bar{p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & J \\ 0 & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r \\ \bar{p} \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Ensuite, en utilisant les relations matricielles standards pour la propagation de la covariance, alors on obtient :

$$\text{cov} \left(\begin{bmatrix} \bar{c}^* \\ \bar{p} \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} I & J \\ 0 & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C(r) & J \\ 0 & C(\bar{p}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & 0 \\ J^t & I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} JC(\bar{p})J^t + C(r) & JC(\bar{p}) \\ C(\bar{p})J^t & C(\bar{p}) \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

où $C(\varepsilon)$ est la matrice des erreurs de mesures *a priori*, et $C(\bar{p})$ la matrice de covariance *a priori* des paramètres qui exprime l'incertitude *a priori* sur les paramètres. Pour finir, la covariance *a posteriori* des paramètres se calcule à partir de la formule suivante :

$$C'(\bar{p}) = C(\bar{p}) - C(\bar{p})J^t [JC(\bar{p})J^t + C(r)]^{-1}JC(\bar{p}) \quad (4.22)$$

Lorsque les paramètres sont conditionnés aux données d'observation contenues dans le vecteur \bar{c}^* , alors l'incertitude *a priori* sur les paramètres diminue. En plus de faire l'hypothèse que l'action du modèle sur les paramètres suit une relation linéaire, ce calcul se base sur l'hypothèse que la distribution probabiliste *a priori* des paramètres et la distribution des erreurs de mesures suivent une loi normale.

A partir de la matrice de covariance *a posteriori* des paramètres, il est possible de définir l'intervalle de confiance à 95 % associé à l'estimation de chaque paramètre. Si l'on considère que la distribution des paramètres suit une loi normale, alors les bornes inférieures et supérieures de confiance s'expriment comme étant égales à plus (borne supérieure) ou moins (borne inférieure) deux²⁸ fois l'écart-type fois la valeur moyenne. Ce dernier étant égal à la racine carré de la variance du paramètre présent sur la diagonale de la matrice de covariance *a posteriori* des paramètres.

La matrice de corrélation des paramètres *a posteriori*, composée des coefficients de corrélation définis comme étant la covariance entre deux paramètres divisée par le produit de leurs écart-types, peut aussi être obtenue à partir de la matrice de covariance *a posteriori* des paramètres²⁹. Hill (1998) suggère qu'une valeur absolue de la corrélation entre deux paramètres comprise entre 0,80 et 1,0 (particulièrement celle qui excède 0,95) peut traduire une forte corrélation entre les paramètres considérés, c'est à dire une dépendance entre les paramètres qui peut nuire à l'unicité des valeurs des paramètres estimés lors du processus de calibration.

4.4 Construction et calibration du modèle historique du site d'étude

Nous présentons dans cette partie la construction et la calibration du modèle hydrogéochimique avant la phase de traitement du site présentée au chapitre 3. Ce modèle constitue un outil d'aide à la décision dans la gestion et l'optimisation d'un bio-traitement *in situ* des eaux souterraines dans les phases précédant la mise œuvre du traitement. Il servira de support pour choisir la technique de remédiation parmi les variantes des bio-traitements présentées au chapitre 2 et pour dimensionner la technique de traitement retenue. L'objectif des étapes de construction et de calibration du modèle

²⁸ La valeur exacte est 1,96.

²⁹ En utilisant l'utilitaire PEST COV2COR.

présentées ci-après est de définir le modèle optimal, en mettant en œuvre les démarches présentées dans les parties précédentes.

4.4.1 Modèle numérique

4.4.1.1 Stratégie adoptée

L'étude historique et les travaux de diagnostic réalisés sur le site au cours des travaux de thèse font ressortir les informations temporelles suivantes :

- Les quantités en contaminants et l'étendue approximative de la zone source ont pu être établies à partir des sondages de sols effectués en juin 2012.
- Quatre campagnes d'analyses des eaux souterraines, réalisées entre juin 2012 et février 2014, sont disponibles sur la majeure partie des piézomètres de la zone d'étude.

Au vu de l'ensemble de ces observations, nous avons pris la décision de réaliser un modèle de transport réactif sur la période s'étendant entre juin 2012 et février 2014.

4.4.1.2 Codes numériques employés

Le code de calcul utilisé pour réaliser le modèle d'écoulement est MODFLOW-2000 (Harbaugh et al., 2000), code qui se base sur la méthode numérique des différences finies pour résoudre les équations d'écoulement. Les modèles de dissolution et de transport réactif ont été réalisés avec le code de calcul PHT3D (Prommer et al., 2001), qui couple le code de transport MT3DMS (Zheng et Wang, 1999) et le code géochimique PHREEQC-2 (Parkhurst et Appelo, 1999) grâce à une approche itérative.

Les raisons qui ont motivé le choix des codes de calcul sont de plusieurs ordres :

- Ils permettent de modéliser l'ensemble des processus physiques que nous souhaitons simuler dans ce travail de thèse.
- Ils sont largement utilisés par la communauté scientifique, et sont employés dans de nombreux travaux de modélisation qui ont donné lieu à des publications dans des journaux scientifiques avec comité de lecture, ce qui apporte des garanties sur leur robustesse et leur précision.
- Ils sont libres d'accès et bien documentés (manuel complet et exemples d'application). Ces deux conditions permettront de faciliter un transfert opérationnel de ces outils.

Pour l'application du modèle discuté dans cette étude, la base de données originale PHREEQC-2 a été étendue pour intégrer les réactions cinétiques pertinentes, en particulier la dissolution, qui contrôle la cinétique du transfert de masse des BTEX dans les eaux souterraines et de la dégradation microbienne des contaminants (Prommer et al., 2001). Le schéma d'advection utilisé est la méthode modifiée des caractéristiques (MMOC) (Prommer et al., 2002).

Par ailleurs, pour faciliter l'utilisation de ces codes de calcul, nous avons utilisé l'interface graphique i-PHT3D développée par Olivier Atteia. Cette interface graphique, en libre accès, est un outil permettant de faciliter l'écriture des fichiers d'entrée des codes MODFLOW-2000 (Harbaugh et al., 2000) et PHT3D (Prommer et al., 2001), mais aussi des fichiers PEST/PEST++. De plus, cet outil permet de modifier aisément la grille au cours du processus de modélisation, ce qui présente un intérêt accru dans notre contexte d'étude pour adapter la discrétisation du modèle pour différentes utilisations dans le cadre de la gestion d'un bio-traitement *in situ*.

4.4.2 Construction du modèle

4.4.2.1 Discrétisation du modèle

Dimension et limite du modèle

A partir des investigations menées sur le site, il apparaît que les perméabilités peuvent être considérées comme homogènes sur la verticale de l'aquifère. Par ailleurs, deux campagnes de prélèvement multi-niveaux, réalisées sur deux piézomètres, mettent en évidence la présence de BTEX sur toute la colonne d'eau de l'aquifère. Une géométrie en 2-D du modèle numérique du site avant la phase de traitement est justifiée au vu de ces informations.

Le domaine du modèle 2-D, présenté Figure 4-5, a été choisi de façon à permettre la représentation du procédé de traitement et l'extension du panache de contaminants. Le domaine du modèle sélectionné a une extension de 150 m selon l'axe des x , et de 120 m selon l'axe y . L'extension verticale de l'aquifère est d'environ 10 m. Nous assumons dans le modèle une épaisseur uniforme de l'aquifère de 8 m. Le substratum de l'aquifère est renseigné à 78,5 m NGF³⁰ et le toit à 86,5 m NGF.

Discrétisation spatiale

Les sondages de sols réalisés ont mis en évidence une forte hétérogénéité du milieu poreux. Par conséquent, la grille a été choisie de manière à prendre en compte au mieux cette hétérogénéité, tout en respectant le principe de parcimonie évoqué au début du chapitre 2. Pour la calibration du modèle d'écoulement, le modèle est discrétisé par 60 lignes et 75 colonnes, ce qui représente des mailles de 2×2 m. L'axe principal du domaine est orienté selon la direction est-ouest.

Pour le modèle de transport réactif, une grille plus grossière a été utilisée au-delà de la zone d'intérêt (Figure 4-5), *i.e.* en dehors de la zone source et du panache. Cette dégradation de la discrétisation permet de diminuer les temps de calcul sans entraîner une différence notable dans les résultats. Dans ce cas, la grille contient 48 lignes et 56 colonnes. La grille du modèle est présentée en Figure 4-5.

Considération temporelle

Le niveau de la nappe est fortement perturbé par l'infiltration des eaux météoriques lors d'épisodes pluvieux, et ne suit pas clairement les périodes hydrologiques basses eaux/hautes eaux. La fréquence des données disponibles sur les hauteurs d'eau a été jugée insuffisante pour permettre le calage d'un modèle d'écoulement en condition transitoire.

Par ailleurs, les concentrations en BTEX dans les ouvrages situés au droit de la zone source (P1, P2, P3 et P4) sont très hétérogènes suivant les campagnes, vraisemblablement à cause des variations du niveau de la nappe, mais aussi en raison de travaux réalisés à proximité de ces ouvrages qui ont fortement perturbé le milieu. Dans ce contexte, les données disponibles pour modéliser une variation du transfert de masse en fonction du niveau de la nappe sont insuffisantes.

Par conséquent, compte tenu des données d'observation dont nous disposons, le modèle d'écoulement est réalisé en régime permanent. Etant donné qu'une cinétique est appliquée pour modéliser le processus de dissolution, une période de 1 500 jours est considérée pour permettre une mise à l'équilibre de la migration des contaminants vers la nappe. A cela, nous rajoutons 600 jours

³⁰ Niveau Général de la France.

pour prendre en considération la période entre juin 2012 et février 2014. La période totale de 2 100 jours modélisée est découpée en 75 périodes de 28 jours (soit 4 semaines), elles-mêmes divisées en pas de temps de 7 jours.

4.4.2.2 Conditions aux limites

La zone d'intérêt est peu étendue, et aucune limite naturelle n'existe à proximité. Le contexte hydrogéologique régional de la nappe superficielle est perturbé par une rupture de pente située à environ 1 km à l'est du site, et par une forte anthropisation se traduisant par la présence de lourdes infrastructures enterrées pouvant modifier les écoulements. Ainsi, la réalisation d'un modèle régional dans ce contexte serait trop chronophage et peu utile. Les lignes de potentiel résultant de mesures aux bords du domaine sont utilisées comme des conditions de potentiel imposé. Cette simplification peut être utilisée en prenant soin de placer les potentiels suffisamment éloignés de la zone d'intérêt.

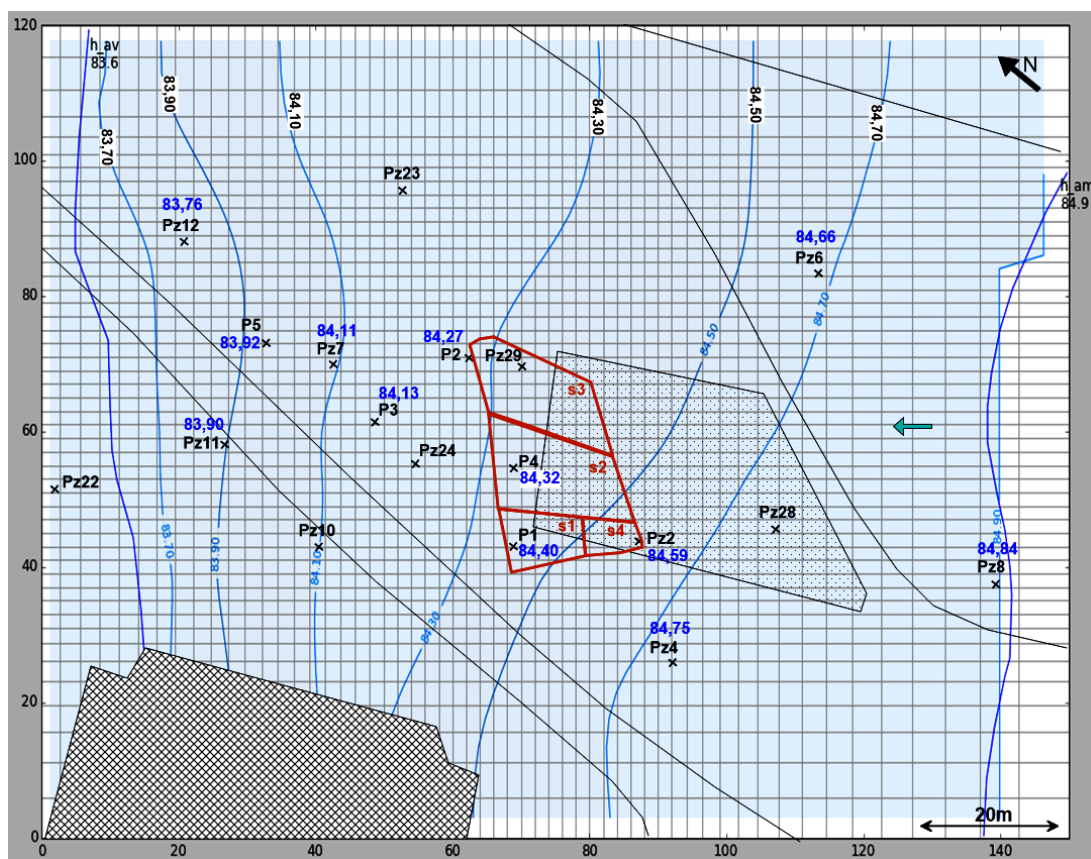


Figure 4-5 : Présentation du domaine (lignes continues noire), de la grille (lignes continues gris foncé), des conditions aux limites (lignes continues bleu foncé) et de la géométrie de la source de pollution (lignes continues rouge) du modèle historique, ainsi que des courbes d'isopièzes simulées (lignes continues bleu clair) et des niveaux piézométriques observés en décembre 2012 (chiffres bleus foncés).

Les côtés est et ouest du domaine du modèle ont été définis comme des limites de potentiels imposés, respectivement 83,6 m et 84,9 m (cf. Figure 4-5). Ces limites ont été définies grâce à une carte piézométrique réalisée à partir de nombreux ouvrages situées à l'amont et à l'aval de la zone modélisée. Les frontières sud et nord du modèle, parallèles à la direction d'écoulement des eaux souterraines, ont été traitées comme des limites de flux nul.

4.4.3 Paramétrisation du modèle

4.4.3.1 Schéma de paramétrisation

Tout au long du travail de modélisation, le problème inverse a été adapté en suivant un processus itératif impliquant un réajustement progressif du modèle conceptuel. Le développement du modèle a été effectué de manière à respecter un cadre parcimonieux, afin de proposer un modèle compatible avec une utilisation opérationnelle. Les paramètres qui ont finalement été estimés sont :

- La conductivité hydraulique de l'aquifère.
- La porosité efficace, les dispersivités longitudinale et transversale.
- La concentration en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans l'essence pour les quatre zones sources (s1, s2, s3 et s4) présentés Figure 4-5.
- La cinétique de dissolution des BTEX.
- La cinétique de dégradation des BTEX en condition sulfato-réductrice.

Un aperçu des paramètres estimés et de leurs schémas de paramétrisation respectifs est présenté Tableau 4-1.

| Groupe | Paramètre | Transformation | Schéma | Nombre |
|----------------------------|---|----------------|-----------------------|------------|
| 1 | Conductivité hydraulique | Log | Points pilotes | 32 |
| | Porosité efficace | Log | Uniforme | 1 |
| 2 | Dispersivités longitudinale et transversale | Log | Uniforme | 2 |
| 3 | Concentrations en B, T, E et X dans l'essence | Log | Zones | 16 (4 × 4) |
| 4 | Cinétique de dissolution des BTEX | Log | Cinétiques prescrites | 1 |
| | Cinétique de dégradation des B, T, E et X en condition sulfato-réductrice | Log | Cinétiques prescrites | 4 |
| Nombre total de paramètres | | | | 56 |

Tableau 4-1 : Paramétrisation du modèle de transport réactif du site avant la phase de traitement.

Le choix du schéma de paramétrisation a été fait sur la base du degré d'hétérogénéité généralement rencontré dans les paramètres. La conductivité hydraulique, qui présente de fortes variations, a été paramétrée avec des points pilotes, pour permettre une représentation plus réaliste de l'hétérogénéité du milieu poreux. La zone source, qui présente également des hétérogénéités, mais dont les limites sont plus nettes que les variations de conductivité hydraulique, a été représentée en quatre zones. Ces zones ont été découpées en fonction des données disponibles provenant de 4 piézomètres considérés comme étant localisés au droit de la source. Les limites extérieures de la zone source ont été définies en fonction des données organoleptiques.

Le krigeage a été choisi comme procédé d'interpolation entre les points pilotes à partir de la grille de modèle. Cette méthode présente l'avantage d'honorer les valeurs prescrites aux points pilotes, et de fournir une estimation linéaire sans biais entre les points pilotes (Doherty et al., 2010).

La stratégie adoptée ici consiste à réaliser un modèle suffisamment paramétré afin d'extraire un maximum d'informations de l'ensemble des données de conditionnement, tout en s'assurant que les

temps de calcul soient cohérents avec l'utilisation future du modèle dans notre contexte d'étude. L'emploi de points pilotes pour représenter le champ de conductivité hydraulique et le découpage de la zone source ont été employés afin de réduire au minimum l'incertitude structurelle résultant du changement d'échelle de l'hétérogénéité du milieu poreux.

Enfin, dans le but de stabiliser le processus d'inversion, tous les paramètres ont été transformés en logarithme en base 10.

4.4.3.2 Régularisation

Comme indiqué au paragraphe 4.3.4, la solution d'un problème sous-déterminé est généralement non unique. Afin de faciliter l'estimation des paramètres d'un tel problème, des techniques de régularisation peuvent être utiles. Par conséquent, des informations *a priori* vont être ajoutées au problème inverse dans le cadre d'une régularisation de Tikhonov.

Chaque équation de régularisation est affectée à un groupe de régularisation, selon le groupe de paramètres auxquels l'information *a priori* appartient (cf. Tableau 4-1). A l'intérieur d'un groupe de régularisation, les poids ont été considérés comme uniformes. L'ajustement des poids de régularisation entre les groupes a été entrepris de manière à ce que les sensibilités totales de tous les groupes de régularisation soient les mêmes³¹. Dans ce cas, les contraintes de régularisation de chaque groupe de paramètres sont considérées comme d'égale importance dans la fonction objectif de régularisation.

En plus de la régularisation de Tikhonov, une décomposition en valeur singulière avec un seuil de troncature de $5 \cdot 10^{-7}$ a été utilisée pour améliorer la stabilité numérique.

4.4.3.3 Conductivité hydraulique

Sur les 32 points pilotes utilisés dans le modèle, 15 correspondent à des ouvrages du site, et 17 ont été répartis aléatoirement sur le domaine d'étude. Le champ de conductivité hydraulique a d'abord été estimé à partir du modèle d'écoulement, puis cette estimation a été affinée lors de la calibration du modèle de transport réactif.

Dans le modèle d'écoulement, les mesures de conductivités hydrauliques disponibles pour 11 ouvrages (cf. chapitre 3) ont été utilisées comme information *a priori*. Pour les autres points pilotes, une valeur initiale de 0,9 m/j, représentant la moyenne des valeurs de conductivité hydraulique mesurées, a été employée. Des bornes larges de 0,01 et 100 m/j ont été utilisées afin de ne pas contraindre le modèle lors de la calibration du modèle d'écoulement de manière à détecter d'éventuelles erreurs conceptuelles.

Les valeurs de conductivités hydrauliques qui ont permis de calibrer le modèle d'écoulement ont été considérées comme des valeurs initiales pour le processus d'estimation des paramètres du modèle de transport réactif.

Dans le modèle de transport réactif, les bornes inférieures et supérieures des paramètres (respectivement 0,09 et 15 m/j) ont été modifiées de manière à englober les valeurs de conductivité hydraulique jugées comme vraisemblables compte tenu des terrains rencontrés.

Le variogramme expérimental de la conductivité hydraulique aux points pilotes après calibration du modèle d'écoulement est présenté Figure 4-6. Il a permis de fixer les variables du variogramme utilisé lors de la calibration du modèle de transport réactif. A partir du variogramme expérimental, le

³¹ En fixant la variable IREGADJ à 1.

palier, qui représente la valeur à laquelle la semivariance devient constante, a été fixé à $0,4 (\log_{10}m/j)^2$. Afin d'honorer les valeurs prescrites aux points pilotes, une constante de pépité de zéro a été utilisée pour l'interpolation entre les points pilotes. Le modèle du variogramme affiche une portée d'environ 30 m qui a été conservée³². Une faible portée indique une longueur de corrélation relativement courte typique des aquifères alluviaux hétérogènes.

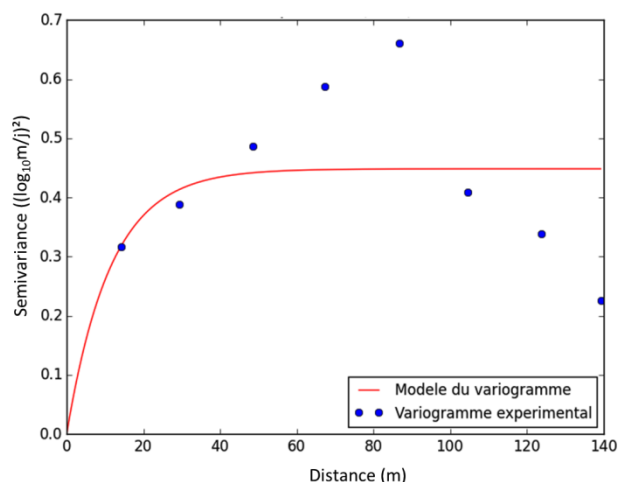


Figure 4-6 : Variogramme de la conductivité hydraulique aux points pilotes

Une densité de points pilotes plus élevée a été considérée au niveau de la zone source et du panache pour faire face à la situation hydrogéologique relativement complexe observée dans cette zone. Au-delà de cette zone, des points pilotes ont été rajoutés de manière plus éparse, tout en évitant de grandes lacunes. La densité de points pilotes considérée, bien que minimale, a été jugée comme suffisamment élevée pour capturer l'hétérogénéité de la conductivité hydraulique. L'emplacement de chaque point pilote a été conservé pendant le processus de calibration.

4.4.3.4 Paramètres du transport

Pour les paramètres de transport, les informations *a priori* ont été fixées en fonction des estimations présentées au chapitre 3, à savoir 15 % pour la porosité efficace, 4 m pour la dispersivité longitudinale et 0,8 pour la dispersivité transversale. Les bornes renseignées pour la porosité et la dispersivité transversale correspondent aux valeurs supérieures et inférieures estimées lors de la réalisation du modèle conceptuel, à savoir entre 12 et 32 % pour la porosité et entre 0,3 et 1,1 pour la dispersivité transversale. Les valeurs minimales et maximales jugées vraisemblables pour la dispersivité longitudinale sont respectivement de 2 et 6 m.

4.4.3.5 Zone source et dissolution

La quantité de contaminants en zone source a été estimée à $6,5 \text{ m}^3$, à partir des sondages de sols réalisés entre 2006 et 2012, et localisée sur une épaisseur d'environ 1,5 m, avec, au niveau de P1 des saturations plus importantes et des saturations plus faibles au niveau de Pz29 (cf. chapitre 3). Pour les quatre sous zones sources considérées dans le modèle, les saturations en hydrocarbures estimées sont présentées au Tableau 4-2. Ces saturations ont été ajustées dans le modèle pour tenir compte de l'épaisseur de la zone source, qui correspond à l'épaisseur de l'aquifère dans un modèle en 2-D.

³² Il est conseillé d'utiliser une portée comprise entre 1/5 et 2/3 la taille du domaine modélisé (Doherty, 2014b).

| Zone source | Surface de la zone (m ²) | Saturation HCT (%) |
|-------------|--------------------------------------|--------------------|
| S1 | 94 | 1,9 |
| S2 | 221 | 0,8 |
| S3 | 187 | 0,25 |
| S4 | 43 | 0,7 |

Tableau 4-2 : Saturation en hydrocarbures considérée pour chaque sous zone source, à partir d'une quantité de contaminants de 6,5 m³ localisée sur une épaisseur de 1,5 m.

La source modélisée est constituée de cinq éléments : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes (composé regroupant le m, o et p-xylènes) et un composé de solubilité faible, regroupant les hydrocarbures lourds persistants dans la source résiduelle (appelé par la suite « Lsnapl »).

Les fractions molaires en BTEX de la phase huile, déterminées sur cinq échantillons de sol (cf. chapitre 3), ont été utilisées comme information *a priori* dans le modèle de la manière suivante :

- Pour les sources s1 et s2, la composition initiale en BTEX correspond à la moyenne des fractions molaires relevées sur les échantillons P1, P4 et S2.
- Pour les sources s3 et s4, la composition initiale en BTEX correspond à la moyenne des fractions molaires relevées sur les échantillons S6 et S2'.

La composition initiale de la zone source est présentée dans le tableau suivant :

| Fraction molaire (%) | s1 | s2 | s3 | s4 |
|----------------------|------|------|------|------|
| Benzène | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |
| Toluène | 5,0 | 5,0 | 2,7 | 2,7 |
| Ethylbenzène | 4,1 | 4,1 | 2,2 | 2,2 |
| Xylènes | 18,6 | 18,6 | 10,0 | 10,0 |
| Lsnapl | 71,9 | 71,9 | 85,0 | 85,0 |

Tableau 4-3: Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) à priori renseignées dans le modèle.

La quantité du composé Lsnapl a été considérée comme constante au cours du processus de calibration, et n'est pas considérée comme un paramètre du modèle, cependant sa fraction molaire pourra évoluer. Par conséquent, seule la part de B, T, E et X dans le mélange a été estimée au regard des informations contenues dans les données de conditionnement. Compte tenu des différences de concentrations en B, T, E, et X observées dans les piézomètres situés au droit de la zone source, une forte incertitude *a priori* a été considérée pour la composition des quatre zones sources, en adoptant des bornes larges, à savoir plus ou moins un facteur 50.

A partir des observations de terrain, et notamment de la diminution des concentrations en Pz2, la valeur de la cinétique de dissolution a pu être estimée à environ 0,002 j⁻¹ (cf. chapitre 3). Cette valeur a été utilisée comme valeur *a priori* dans le modèle, et les bornes adoptées sont de 0,0008 et 0,01 j⁻¹.

4.4.3.6 Biodégradation naturelle

Dans le modèle historique, les processus de biodégradation naturelle, mis en évidence sur le site, sont pris en compte dans le modèle. Comme indiqué au chapitre 3, les voies de dégradation retenues sont successivement associées à une consommation de l'oxygène, des nitrates, du fer III et des sulfates. Quand la concentration d'un accepteur d'électrons devient inférieure à une concentration de 1.10⁻⁵ mol/L, alors une voie métabolique moins énergétique est considérée.

Un modèle cinétique de biodégradation d'ordre 1 est utilisé. Dans un souci de simplification, et en raison des faibles vitesses d'écoulement, les cinétiques de biodégradation des BTEX en présence

d'oxygène, de nitrates et de fer III ont été considérées comme instantanées. Par conséquent, seules les cinétiques de biodégradation en conditions sulfato-réductrices sont considérées dans le schéma de paramétrisation.

En accord avec les données bibliographiques présentées au chapitre 3, une valeur moyenne des cinétiques de dégradation des BTEX en condition anaérobie a été utilisée comme valeur initiale ($0,001 \text{ j}^{-1}$). Les bornes inférieure et supérieure ont été fixées de la même manière, et sont présentées Tableau 4-4.

| Cinétique de biodégradation (j^{-1}) | Borne inférieure | Borne supérieures |
|--|---------------------|----------------------|
| Benzène | 0,00005 | 0,005 |
| Toluène | 0,0005 | 0,05 |
| Ethylbenzène | 0,0005 | 0,01 |
| Xylènes | 0,0005 | 0,02 |

Tableau 4-4 : Bornes inférieures et supérieures des valeurs de cinétiques de biodégradation en conditions sulfato-réductrices.

4.4.3.7 Variables d'entrées fixes

La valeur de recharge est basée sur la pluie efficace (calculée en fonction des données climatiques provenant d'une station météorologique située à proximité du site), corrigée du ratio entre la surface non couverte et la surface totale du site. Une recharge spatialement et temporellement uniforme de 128 mm/an a été fixée dans le modèle.

4.4.4 Conditions initiales

La composition des eaux au niveau du piézomètre Pz8, situé en amont hydraulique de la zone étudiée, a été utilisée pour définir les conditions initiales caractérisant la chimie des eaux de la nappe. Les concentrations observées ont été ajustées à l'aide du logiciel PHREEQC-2 (Parkhurst et Appelo, 1999), afin de garantir l'équilibre ionique de la solution. L'hydrochimie de l'aquifère est détaillée Tableau 4-5.

| Paramètre | Valeur | Paramètre | Valeur |
|------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| NH_4^+ | $8,4 \cdot 10^{-6}$ | NO_3^- | $2,7 \cdot 10^{-4}$ |
| Ca^{2+} | $5,9 \cdot 10^{-3}$ | O_2 | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Alcalinité | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | K^+ | $8,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Cl^- | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | Na^+ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe^{3+} | $8,0 \cdot 10^{-4}$ | SO_4^- | $1,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Mn^{2+} | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | pH | 7,1 |
| Mg^{2+} | $9,8 \cdot 10^{-4}$ | Température | 15.0 |

Tableau 4-5 : Hydrogéochimie des eaux souterraines basée sur une mesure en Pz8 et considérée comme condition initiale dans le modèle (mol/L, sauf pH & T ° C).

L'eau de recharge a été renseignée avec la même composition. La géochimie au niveau du panache de contaminants et de la zone source a été adaptée pour reproduire les conditions au début du processus de modélisation, à savoir une absence d'accepteurs d'électrons dans cette zone.

4.4.5 Données d'observation

4.4.5.1 Données de charges hydrauliques

Le modèle d'écoulement des eaux souterraines présenté dans cette étude tend à représenter les conditions de flux moyens de la nappe étudiée. Les mesures de charges hydrauliques qui sont utilisées pour conditionner le problème inverse ont été choisies en fonction des données disponibles. Les campagnes de relevés du niveau piézométrique disponibles pour l'ensemble des ouvrages du domaine modélisé sont au nombre de deux entre août 2012 et juillet 2013 (date de mise en place de la barrière hydraulique dans le cadre du traitement). La campagne la plus représentative en termes de nombre de mesures de niveau d'eau moyen (entre basses eaux et hautes eaux) disponibles est celle de décembre 2012.

Par conséquent, dans le modèle, les données de conditionnement de type charges hydrauliques correspondent aux mesures effectuées lors de cette campagne pour 12 ouvrages (cf. Figure 4-5). L'incertitude considérée concerne l'erreur de mesures ε_m lors du relevé manuel du niveau piézométrique. Une erreur absolue de 0,02 m a été supposée.

4.4.5.2 Données de concentrations en contaminants

Types de données

Sur la base des quatre campagnes dont nous disposons sur l'ensemble des piézomètres de la zone d'étude, aucune tendance de variation des concentrations n'a pu être établie. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les concentrations en BTEX dans les ouvrages situés au droit de la zone source (P1, P2, P3 et P4) sont très hétérogènes en fonction des campagnes.

Par conséquent, les concentrations moyennes en contaminants sur les quatre campagnes sont considérées, et appliquées dans le problème inverse à la date correspondant à la dernière campagne (février 2014). Pour les ouvrages P1, P2, P3 et P4, les concentrations moyennes sont corrigées afin de prendre en compte les variations imputables aux nombreux travaux ayant modifié les conditions du milieu. Les concentrations représentatives ou moyennes en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans les eaux du site avant la phase de traitement entre juin 2012 et février 2014 sont présentées au chapitre 3.

Les concentrations inférieures à la limite de quantification (notamment en Pz12 et Pz23) ont été considérées et fixées au seuil de détection. Afin de rendre « visible » les faibles concentrations dans la fonction objectif, une transformation racine carrée est appliquée aux concentrations observées et à leurs homologues simulés. Nous verrons dans la partie concernant la présentation des résultats qu'une transformation racine carrée était plus adaptée dans notre cas qu'une transformation logarithmique.

Des données de concentrations en BTEX sont disponibles depuis août 2004 pour le piézomètre Pz2, et une tendance à la baisse des concentrations en BTEX est clairement observée. Afin de valider la cinétique de dissolution des BTEX, les concentrations observées en Pz2 seront confrontées aux résultats du modèle. Cependant, ces données ne sont pas utilisées comme données de conditionnement ; en effet, pour les TEX notamment, la tendance à la baisse des concentrations est entachée de fortes variations, qui entraîneraient une instabilité dans le processus d'estimation des paramètres, compte tenu de fait que ce type de données n'est disponible que pour un ouvrage.

Incertitudes sur les données

Les incertitudes sur les données de concentrations en contaminants proviennent essentiellement de deux sources, à savoir, l'erreur réalisée lors du prélèvement et l'incertitude analytique.

L'incertitude analytique fournie par le laboratoire d'analyse est de 50 % pour le benzène, l'éthylbenzène et les xylènes, et de 40 % pour le toluène. Par ailleurs, les erreurs inhérentes aux prélèvements sont difficilement quantifiables mais sont vraisemblablement importantes compte tenu du caractère volatile des BTEX.

La prise en compte directe de l'ensemble de ces incertitudes ne permettrait pas de contraindre correctement le modèle. Nous nous sommes par conséquent intéressés à l'erreur standard relative des mesures de concentrations sur les quatre campagnes considérées, en faisant l'hypothèse simplificatrice que le panache de contaminants est stable dans le temps, et que par conséquent les différences de concentrations d'une campagne à l'autre sont uniquement dues aux erreurs de mesures. L'erreur standard SE pour un composé (B, T, E ou X) est calculée sur chaque piézomètre suivant la formule suivante :

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (4.23)$$

avec σ l'écart-type de la distribution des concentrations pour un composé sur un ouvrage, et N est le nombre de mesures. L'erreur standard relative moyenne sur l'ensemble des piézomètres du site pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes est respectivement de 19, 18, 19 et 23 %. Au vu de ces résultats, l'erreur de mesure ε_m des concentrations en BTEX pris en compte dans le modèle est de 20 %.

NB : Ce calcul ne tient pas compte des concentrations relevées en P1, P2, P3 et P4, puisque la variation des concentrations n'est pas due qu'aux erreurs de mesures, mais aussi aux perturbations du milieu lors de la réalisation de travaux à proximité de ces ouvrages.

4.4.5.3 Pondération des observations et fonction objectif cible

Idéalement, les pondérations attribuées à chaque mesure doivent permettre de prendre en compte les erreurs de mesures, mais aussi les erreurs structurelles du modèle. Nous rappelons que les poids permettent également de rendre visibles les différents groupes d'observation dans la fonction objectif. Dans cette étude, nous avons attribué un poids uniforme à chaque mesure à l'intérieur d'un groupe d'observation. Les poids ont été adaptés, pour rendre « visible » chaque groupe dans la fonction objectif.

La valeur cible de la fonction objectif a ensuite été déterminée de manière à considérer la valeur attendue de chaque résidu pondéré. Dans le cas où l'on ne considère que l'erreur de mesure pour définir l'erreur résiduelle attendue, alors la fonction objectif cible est de $4,8 \cdot 10^{-3}$ pour les charges hydrauliques, et de $1,0 \cdot 10^{-2}$ pour les concentrations en contaminants. Au vu de ces données, nous fixons la fonction objectif cible à $1,5 \cdot 10^{-2}$.

Afin de prendre en compte l'erreur de structure du modèle, que nous estimons non négligeable vu l'hétérogénéité de la zone source (simplifiée dans le modèle par quatre zones), une exploration de la plausibilité du jeu de paramètres estimée sera réalisée au cours du processus d'optimisation. Cette mesure permettra de prévenir un sur-ajustement du modèle.

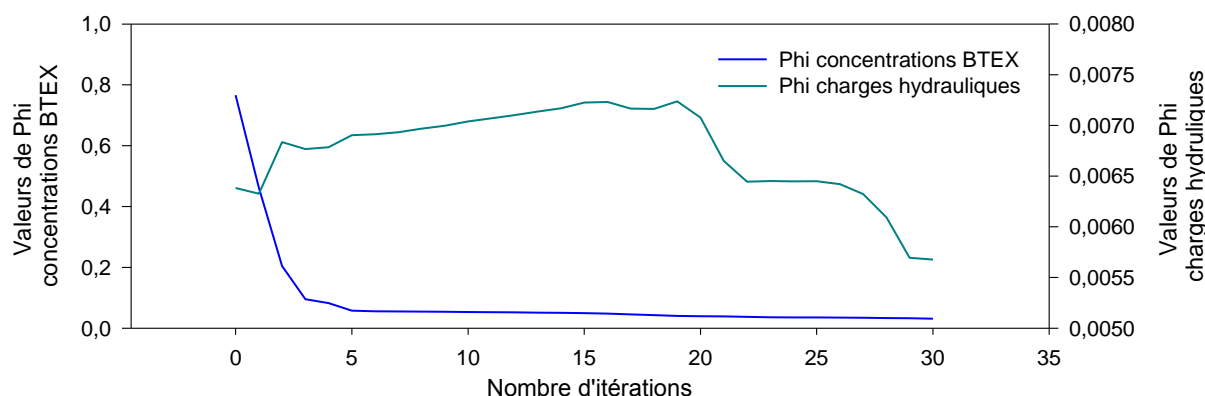


Figure 4-8 : Evolution de la fonction objectif des groupes d'observations des charges hydrauliques et des concentrations en BTEX durant le processus d'optimisation.

Globalement, au-delà de l'itération 22 on remarque que la valeur de la fonction objectif n'évolue quasiment plus et reste autour d'une valeur de $4,0 \cdot 10^{-2}$. Après vérification de l'intégrité des valeurs de paramètres estimés, le jeu de paramètres de la dernière itération d'optimisation a été considéré comme la meilleure solution de calibration.

4.4.7.1 Calibration des charges hydrauliques

Les charges hydrauliques simulées et observées lors de la calibration du modèle de transport réactif sont présentées Figure 4-9. On ne remarque aucune erreur systématique, et les résultats sont quasi-similaires aux données obtenues lors de la calibration du modèle d'écoulement seul. A l'échelle du domaine d'étude, la racine carrée de la variance des résidus (RMSE) est de 0,015 m, soit de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure. La valeur du coefficient de variation (NRMSE) s'élève à 2,0 %.

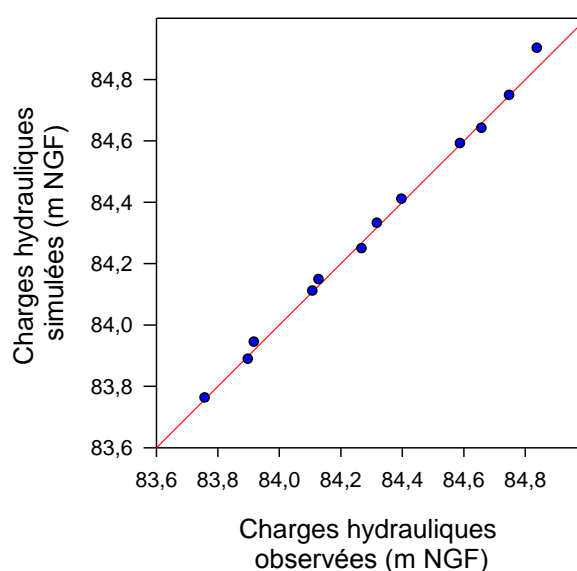


Figure 4-9 : Charges hydrauliques observées et simulées lors de la calibration du modèle de transport réactif.

4.4.7.2 Calibration des concentrations en contaminants

La comparaison entre les concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes observées et estimées par le modèle est présentée d'une part sous la forme de nuages de points Figure 4-10 et

spatialement d'autre part en Figure 4-11. Les RMSE atteints pour les BTEX sont respectivement de 924, 316, 151 et 543 $\mu\text{g/L}$, ce qui correspond à des valeurs de coefficient de variation (NRMSE) de 9, 12, 13 et 10 %. La valeur des résidus entre les concentrations en BTEX observées et simulées est présentée afin d'apprécier les anomalies de calibration du modèle.

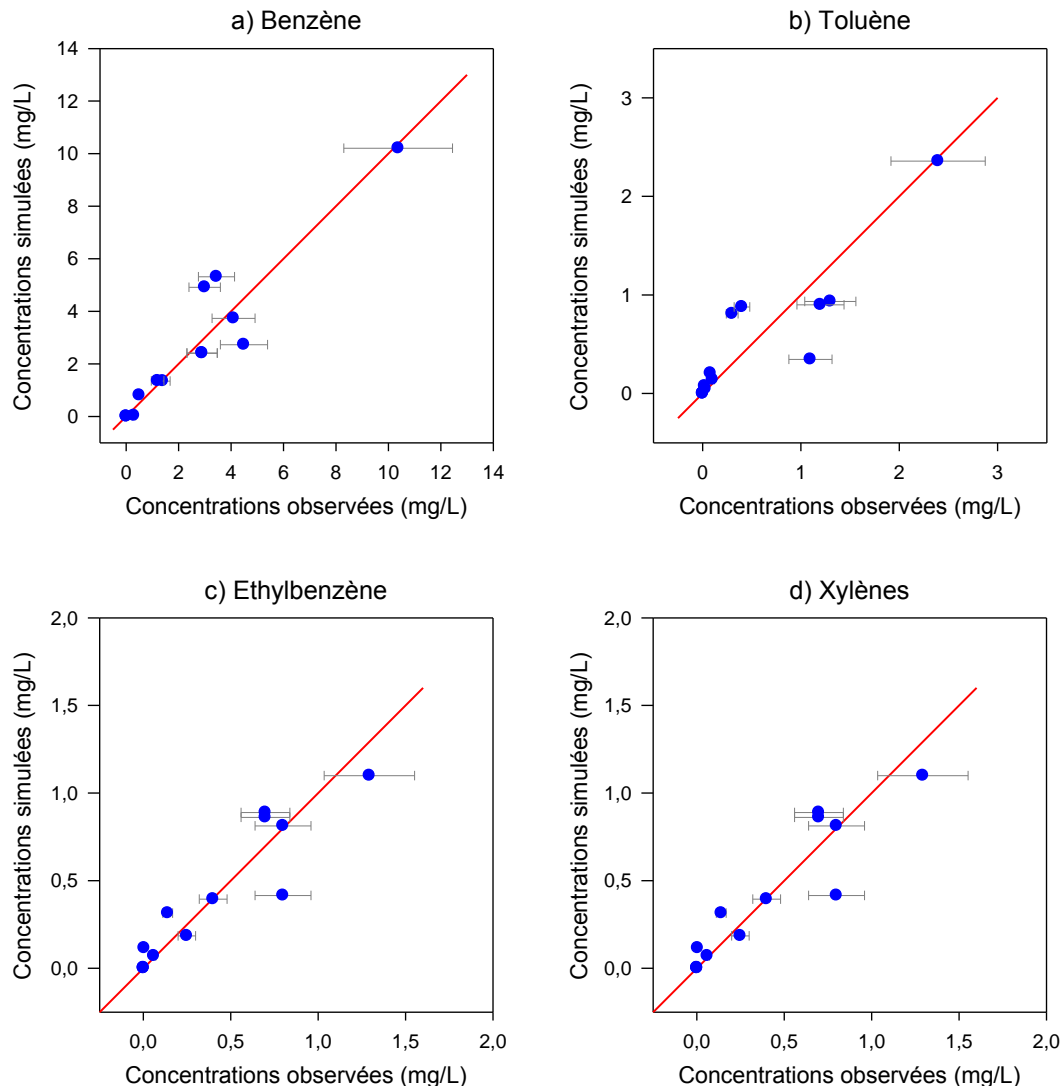


Figure 4-10 : Concentrations en B, T, E et X observées (avec barres d'erreurs de $\pm 20\%$) et simulées.

Bien qu'en général les résidus ne présentent pas une structure spatiale claire, une zone de points d'observation avec d'importantes anomalies est observée en aval direct de la zone source au niveau des ouvrages P2 et P3 (cf. Figure 4-11). Cette anomalie est particulièrement marquée pour le toluène, dont les concentrations observées sont plus importantes en P2 et P3 qu'au niveau de la zone source en Pz29 et P4. Il n'était pas attendu que le modèle reproduise cette observation, dont l'origine n'est pas clairement définie. L'hypothèse la plus vraisemblable qui pourrait expliquer les concentrations observées viendrait d'une hétérogénéité de la source plus importante que sa représentation dans le modèle.

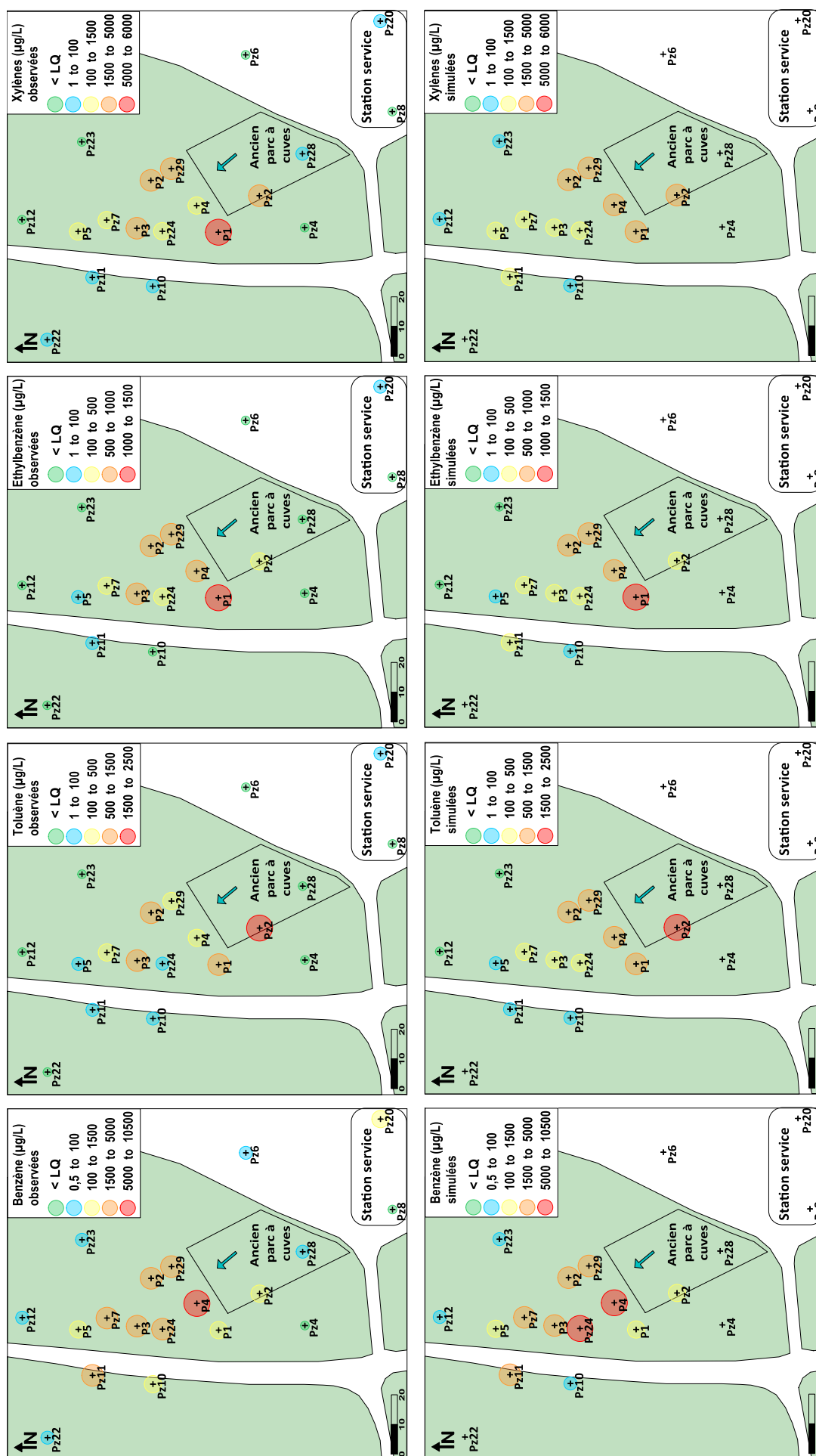


Figure 4-11 : Figures du haut : concentrations moyennes et représentatives en B, T, E et X observées et figures du bas: concentrations moyennes et représentatives en B, T, E et X simulées.

Par conséquent, le modèle surestime les concentrations en toluène en P4 et Pz29, ce qui entraîne malgré tout une sous-estimation des concentrations en P3, et dans une moindre mesure en P2. Pour l'éthylbenzène et les xylènes, les concentrations simulées sont cohérentes en P2, P4 et Pz29, mais sont sous-estimées en P3. Enfin, pour le benzène, les concentrations en P4 et P2 sont bien estimées, mais elles sont surestimées en P3 et sous-estimées en Pz29.

Les concentrations simulées en limites du panache sont globalement cohérentes avec les concentrations observées dans les ouvrages Pz12 et Pz23. En revanche, en Pz10 les concentrations en toluène sont surestimées, alors qu'elles sont sous-estimées pour le benzène. Enfin, en Pz11, les concentrations en xylènes et en toluène sont surestimées, alors qu'elles sont correctement simulées dans l'ouvrage P5 situé à proximité.

En conclusion, les erreurs de simulation du modèle ne sont pas systématiques pour l'ensemble des composés. Au niveau des ouvrages P2, P3, P4 et Pz29, ces différences peuvent être liées à une forte hétérogénéité de la distribution de la phase organique dans les sols consécutive au vieillissement de la source (évaporation, noyage / dénoyage).

4.4.7.3 Comparaison des sorties du modèle à d'autres données

Indicateur de biodégradation

Les concentrations en accepteurs d'électrons O₂ dissous, nitrates et sulfates, ainsi que les concentrations en fer II, sont présentées Figure 4-12. Les zones de consommation des accepteurs d'électrons sont globalement cohérentes avec les mesures sur site. On remarque cependant quelques anomalies :

- La concentration en nitrates simulée en Pz12 est de 7,2 alors qu'on note une absence de nitrates dans cet ouvrage.
- Les concentrations en fer II observées en P1, Pz24 et P2 sont en moyenne de 4, 11 et 12 mg/L. Dans ces zones, les concentrations en fer simulées sont surestimées. Cela met en évidence des zones ponctuelles moins riches, soit en fer ferrique dans les sédiments, soit en bactéries ferro-réductrices.
- Les concentrations mesurées en sulfates sont très variables dans l'ensemble des piézomètres du site. Aucune différence majeure n'est enregistrée entre les valeurs simulées et observées, hormis pour l'ouvrage Pz2, dont la consommation en sulfates est sous-estimée par le modèle.

Globalement, les zones redox de biodégradation simulées par le modèle calibré suivent les tendances observées sur le site. Les potentiels redox (résultats non présentés) simulés sont également concordants avec les données observées.

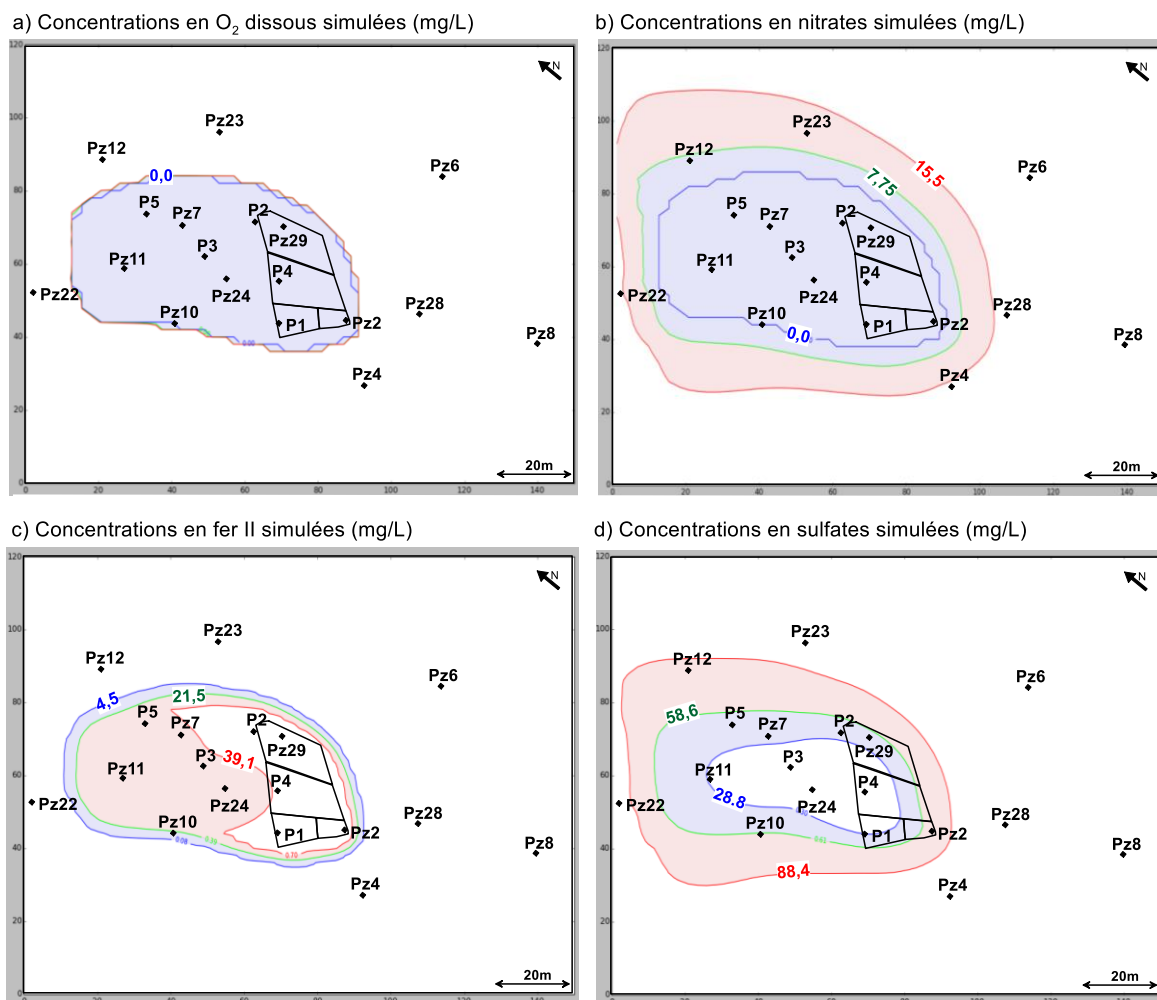


Figure 4-12 : Concentrations en O_2 dissous (a), nitrates (b), fer II (c) et sulfates (d) simulées par le modèle calibré.

Evolution des concentrations en BTEX en Pz2

Les concentrations en BTEX simulées en Pz2 sont comparées avec les concentrations observées dans cet ouvrage d'octobre 2008 à février 2014 (cf. Figure 4-13). On note une importante variation des concentrations en BTEX dans cet ouvrage, avec par exemple une forte concentration en benzène en octobre 2008 (jours 150), et de fortes concentrations en TEX en juin 2012 (jours 1490). Il est possible de discerner une légère tendance à la baisse des concentrations, indépendamment des variations du niveau de la nappe (cf. Figure 4-13 a)), notamment pour le benzène. Les concentrations en BTEX simulées en Pz2 sont globalement cohérentes avec cette tendance. Notons toutefois qu'une diminution plus marquée des concentrations simulées dans le temps aurait pu être tout aussi acceptable.

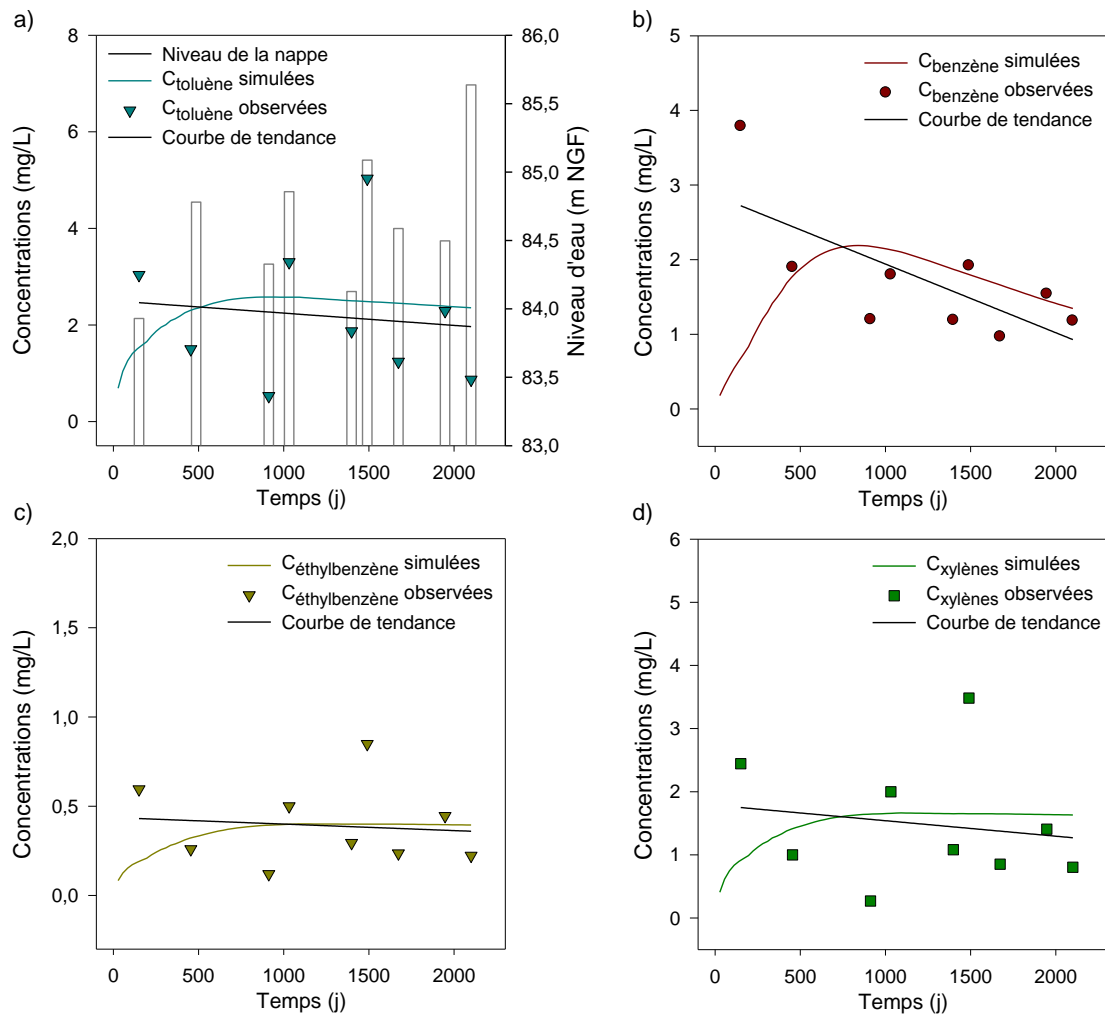


Figure 4-13 : Concentrations en toluène (a), benzène (b), éthylbenzène (c) et xylènes (d) simulées et observées (d'octobre 2008 à février 2014) dans l'ouvrage Pz2 et niveaux d'eau mesurés lors des prélèvements (a).

4.4.8 Paramètres estimés

Comme évoqué précédemment, du fait de la nature mal posée du problème inverse, la solution est non-unique. Malgré l'utilisation de techniques de régularisation pour guider l'optimisation, il ne peut pas être garanti que l'optimal global ait été atteint. Dans ce paragraphe, nous présentons les paramètres estimés lors de la calibration du modèle, afin de juger de leurs réalités et de déterminer quels sont les paramètres les mieux définis, compte tenu des données de conditionnement utilisées pour la résolution du problème inverse.

4.4.8.1 Paramètres de l'écoulement et du transport

Le champ de conductivité hydraulique estimé à partir du conditionnement par des données de charges hydrauliques et de concentrations en contaminants est présenté Figure 4-14. Les formations de faibles conductivités hydrauliques à l'est de la zone source (Pz2, P1, Pz24 et Pz10), identifiées lors de la calibration du modèle d'écoulement (cf. Figure 4-7), sont retenues lors de la calibration du modèle de transport et sont cohérentes avec les données obtenues par slug tests. Une différence notable se situe au niveau de la zone de plus fortes conductivités (autour des ouvrages Pz29, P2, Pz23), dont les valeurs estimées ont fortement augmenté (entre 3,0 et 14,5 m/j pour le modèle de transport réactif et entre 2,4 et 5,6 m/j pour le modèle d'écoulement). Cette augmentation de

l'hétérogénéité permet de corriger la direction du panache vers l'ouvrage Pz23. Ces estimations devraient être étayées par des mesures supplémentaires sur le terrain, qui pourraient soit compenser une localisation erronée de la zone source soit corriger l'absence de prise en compte des variations saisonnières de la direction d'écoulement (cf. chapitre 3) par le modèle en régime permanent, qui serait alors responsable de l'étalement du panache de contaminants vers Pz23.

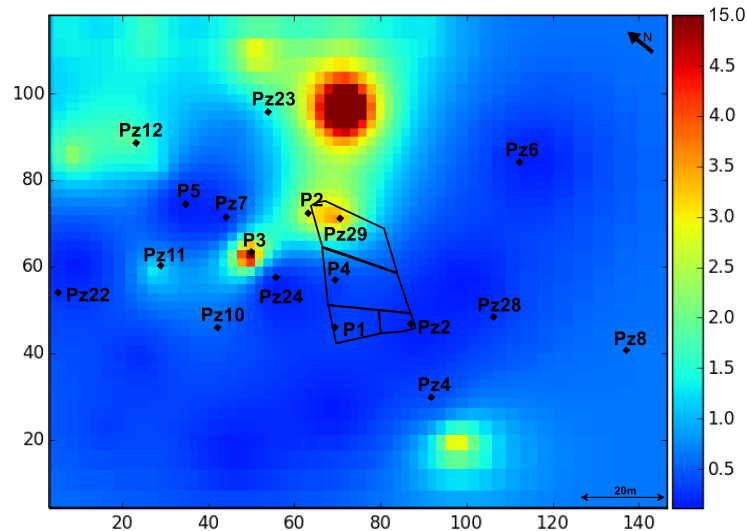


Figure 4-14 : Champ de conductivité hydraulique estimé lors de la calibration du modèle de transport réactif (l'échelle de couleur pour les fortes valeurs varie entre 4,5 et 15,0 m/j).

Les paramètres de transport estimés lors de la résolution du problème inverse et leurs intervalles de confiance à 95 % sont présentés Tableau 4-6. Le coefficient de dispersivité longitudinale est de l'ordre de grandeur attendu compte tenu de la taille du panache. Le ratio de la dispersivité transversale sur la dispersivité longitudinale atteint sa borne supérieure fixée à 0,3. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la dispersion cinématique peut être due aux petites différences de la vitesse du fluide à l'échelle des pores, mais la variation de la conductivité hydraulique, et donc l'hétérogénéité du champ de vitesse à l'échelle de l'aquifère, entraînent également un étalement du panache dû à la dispersion. Il s'agit alors de macro dispersion. Par ailleurs, de nombreux auteurs ont montré que des conditions d'écoulement transitoires peuvent influencer les mesures de concentrations en contaminants aux points d'observation (Davis et al., 1999; Prommer et al., 2002; Schirmer et al., 2001). En effet, la simulation des conditions transitoires permet de tenir compte de la dispersion transversale du panache de contaminants inhérente aux fluctuations de la direction et de la vitesse d'écoulement. Dans notre cas, où l'écoulement est modélisé en condition permanente, les fortes valeurs de dispersion macroscopique transversale estimées permettent vraisemblablement de compenser la non prise en compte de ces fluctuations par le modèle. Des résultats similaires ont été trouvés par (Yong Yin et al., 2015) qui ont étudié la valeur de la dispersivité transversale lors de la prise en compte de différents régimes spatio-temporels de la recharge. Ils ont montré que la prise en compte d'une recharge spatio-temporelle transitoire, qui induit des variations de direction et de magnitude de la vitesse de l'écoulement, a pour effet de diminuer la valeur de la dispersivité transversale estimée par le modèle.

Les valeurs de conductivité hydraulique estimées en Pz29 et Pz23 semblent excessives. Elles pourraient être justifiées par le fait que les concentrations en Pz23 proviennent de phénomènes transitoires non pris en compte par la modèle. Par conséquent, il est possible que comme le ratio

α_T/α_L atteint la borne supérieure fixée lors du processus de calibration, la dispersion transversale dans le modèle soit compensée par de fortes conductivités hydrauliques estimées dans la zone de Pz29 et Pz23.

La porosité efficace estimée par calibration est supérieure à la porosité estimée à partir de la dynamique de l'aquifère lors de précipitations. Cependant, elle reste d'un ordre de grandeur raisonnable pour la nature des terrains rencontrés, constitués d'une alternance de passes de limons sableux et d'argiles sableuses à meulière.

| Paramètre | Valeur estimée | Intervalle de confiance à 95 % | |
|---------------------|----------------|--------------------------------|-------------------|
| | | Limite inférieure | Limite supérieure |
| α_L | 5,98 | 4,01 | 8,91 |
| α_T/α_L | 0,30 | 0,19 | 0,47 |
| ω_c | 0,30 | 0,20 | 0,44 |

Tableau 4-6 : Résumé des paramètres de transport estimés et de leurs intervalles de confiance à partir de la calibration du modèle.

Les intervalles de confiances relativement larges pour les trois paramètres de transport indiquent une faible confiance dans les valeurs estimées lors du processus d'optimisation. En d'autres termes, compte tenu des données de conditionnement utilisées, ces paramètres ne sont pas assez sensibles, ou trop fortement corrélés à d'autres paramètres, pour être efficacement définis.

4.4.8.2 Paramètres du terme source & biodégradation

Les fractions molaires des BTEX estimées lors du processus d'optimisation des paramètres à la date de juin 2012 (= jour 1512 dans le modèle) sont présentées Tableau 4-7.

| Composé | Fraction molaire (%) | | | |
|--------------|----------------------|------|------|------|
| | s1 | s2 | s3 | s4 |
| Benzène | 0,09 | 1,9 | 0,5 | 0,3 |
| Toluène | 1,4 | 0,2 | 1,2 | 4,5 |
| Ethylbenzène | 4,0 | 0,7 | 2,5 | 1,6 |
| Xylènes | 21,3 | 0,7 | 15,2 | 8,5 |
| LsnaPl | 73,2 | 96,5 | 80,5 | 85,1 |

Tableau 4-7 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé LsnaPl estimées lors de la calibration du modèle.

On remarque que les quantités en BTEX estimées sont globalement équivalentes aux quantités calculées à partir des analyses de sols, hormis pour la zone s2, dont les quantités en TEX estimées sont largement inférieures aux quantités observées (cf. Tableau 4-3). On note également une importante hétérogénéité de composition des quatre zones sources en chacun des composés. Cette observation est difficile à expliquer. Comme hypothèse de fonctionnement, il est possible que la zone s2, située au cœur de la source, soit enrichie en benzène à cause d'un transfert de masse vers la nappe moins efficace lié à la faible biodégradabilité de ce composé en condition anaérobie (Essaid et al., 2003). Cependant, cette hypothèse ne fonctionne plus pour la zone s4, enrichie en toluène, dont la biodégradabilité est considérée comme efficace en condition aérobie et anaérobie.

En outre, le coefficient cinétique de transfert de masse k_f , qui contrôle le flux de masse de chacun des contaminants entrant dans le panache d'eau souterraine, est de $0,0009 \text{ j}^{-1}$ dans le modèle calibré. Les coefficients de corrélation du coefficient cinétique de transfert de masse avec les paramètres

dont la corrélation excède 0,8 sont présentés Tableau 4-8. Une corrélation négative existe entre les concentrations initiales à la source en xylènes et le coefficient cinétique de transfert de masse, ce qui indique que les données de conditionnement de concentrations en contaminants dans la nappe ne permettent pas de définir de manière précise ces deux paramètres. En d'autres termes, en cas d'incertitude sur le coefficient cinétique de transfert de masse, la part de xylènes dans les zones sources s1 et s3 (exprimé dans le modèle comme une concentration en NAPL par volume de pore) ne peut pas être évaluée correctement par la résolution du problème inverse, compte tenu des données de conditionnement utilisées. En effet, une forte corrélation, révélant une dépendance entre les paramètres, peut nuire à l'unicité des valeurs des paramètres estimées lors du processus de calibration.

| | C_{xnapl}^{s1} | C_{xnapl}^{s3} |
|-------|------------------|------------------|
| k_f | -0,84 | -0,84 |

Tableau 4-8 : Coefficient de corrélation entre le coefficient cinétique de transfert de masse k_f et les paramètres³³ dont la corrélation excède 0,8.

Les cinétiques de biodégradation des BTEX en conditions sulfato-réductrices définies lors de la résolution du problème inverse sont présentées Tableau 4-9. Les cinétiques estimées sont de l'ordre de grandeur des cinétiques de biodégradation rencontrées dans la littérature (Aronson and Howard, 1997; Essaid et al., 2003). A noter toutefois, que la cinétique de biodégradation estimée des xylènes est supérieure à la cinétique de biodégradation du toluène, alors qu'en général dans les études sur sites réel, le toluène est plus biodégradable que les xylènes.

| Cinétique de biodégradation (j^{-1}) | |
|--|---------|
| $k_{benzène}$ | 0,00033 |
| $k_{toluène}$ | 0,0023 |
| $k_{éthylbenzène}$ | 0,0015 |
| $k_{xylènes}$ | 0,0025 |

Tableau 4-9 : Cinétiques de biodégradation des BTEX estimées lors de la calibration du modèle.

Comme indiqué au chapitre 2, la biodégradation bactérienne accélère le transfert de masse en augmentant le gradient de concentration à l'interface phase non-aqueuse / phase dissoute au droit de la zone source (Essaid et al., 2003; Seagren et al., 2002). Ceci pourrait conduire à une corrélation entre la constante de dégradation et celle de dissolution. Or, les coefficients de corrélation des cinétiques de biodégradation en conditions sulfato-réductrices et les concentrations en BTEX en zone source sont inférieurs à 0,7.

³³ C_{inapl}^{sj} : représente la concentration initiale en benzène, toluène, éthylbenzène, ou xylènes dans la source s1, s2, s3 ou s4 (équivalent à la fraction molaire du composé dans la zone source correspondante).

Au vu de ces résultats, il apparaît que dans le cas où la quantité des composés de faibles solubilités de l'essence (Lsnapl) est fixe, alors les concentrations en BTEX en zone source et la cinétique de dissolution d'une part et les cinétiques de biodégradation d'autre part, ne montrent pas de fortes corrélations. Seules les quantités en xylènes dans les zones source s1 et s3 (zone présentant les plus fortes fractions molaires en xylènes) sont corrélées au coefficient de transfert de masse. Par conséquent, compte tenu du schéma de paramétrisation considéré pour la résolution du problème inverse, les informations contenues dans les données de conditionnement apparaissent suffisantes pour estimer la part de BTEX dans l'essence.

4.4.9 Discussion

4.4.9.1 Méthodologie de calibration

Régularisation

L'utilisation de points pilotes et le découpage du terme source en plusieurs zones ont introduit un grand nombre de paramètres dans le modèle. Afin de stabiliser le processus d'inversion, une régularisation de Tikhonov et une régularisation par décomposition en valeur singulière (régularisation TSVD) ont été imposées au vecteur de paramètres. La décomposition en valeurs propres a eu un effet négligeable en raison du faible seuil de troncature utilisé lors de la calibration du modèle. L'introduction d'informations *a priori* dans la formulation du problème inverse a joué un rôle plus pertinent, en permettant de garantir l'estimation d'un jeu de paramètres vraisemblable. Dans notre cas d'étude, les informations *a priori* ont été utilisées au même titre que les connaissances d'expert, que le modélisateur va implicitement introduire dans le processus d'une calibration par essai-erreurs.

La régularisation par décomposition en valeur singulière, qui repose sur la définition de « supers paramètres » (régularisation hybride), n'a pas été utilisée pour la calibration du modèle. En effet, les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de cette méthode, en fixant le nombre de « supers paramètres » correspondant à une valeur de troncature de 1.10^{-5} et une alternance d'une itération de bases toutes les quatre itérations utilisant les « supers paramètres », n'ont pas été satisfaisants (résultats non présentés). Nous faisons l'hypothèse que la forte non-linéarité du modèle introduit une évolution trop importante des sensibilités d'une itération à une autre, et que par conséquent, l'utilisation d'une matrice jacobienne calculée à partir des paramètres de base toutes les cinq itérations n'est pas pertinente dans notre cas. L'utilisation d'une périodicité plus courte pour le calcul d'une matrice jacobienne des paramètres de base diminue le gain en termes de temps de calcul, et n'a donc pas été jugée appropriée.

Expression de la fonction objectif

Comme indiqué au paragraphe 4.3.7.1, une transformation logarithmique, racine carrée ou puissance peut être appliquée aux données d'observation. Cela permet de ramener les résidus à une forme plus homogène, en donnant moins de poids aux données aberrantes (Yin, 2009), ou encore de rendre plus « visible » dans la fonction objectif les valeurs faibles comme par exemple les concentrations en contaminants (Doherty, 2010b). Plusieurs tests ont été effectués pendant les travaux de thèse, afin de définir l'approche la plus convenable dans notre cas d'étude, l'objectif étant de permettre une bonne prise en compte des limites du panache (faibles concentrations) et des quantités de contaminants à la source (fortes concentrations) lors du processus d'inversion. Ces deux critères

peuvent être pertinents dans le cas d'un bio-traitement, si l'on considère les deux objectifs possibles, à savoir éliminer la masse de contaminants en zone source, mais aussi limiter les risques liés au transfert de la contamination.

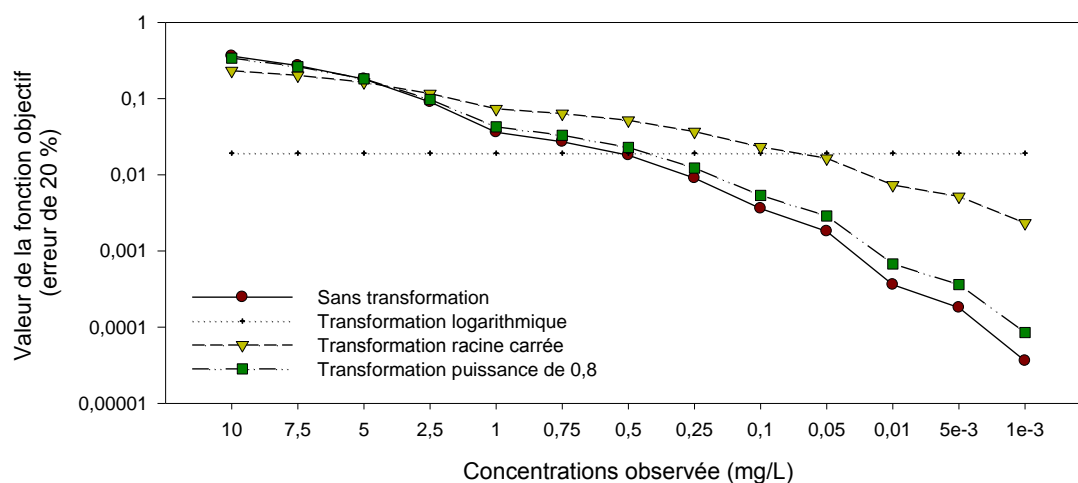


Figure 4-15 : Valeur de la fonction objectif pour des concentrations observées variant de 10 à 0,001 mg/L, avec une erreur standard de 20 % suivant différentes transformations (NB : axes des Y en logarithme).

La valeur de la fonction objectif pour des concentrations observées variant de 10 à 0,001 mg/L, avec une erreur standard de 20 %, est étudiée suivant différentes transformation (sans transformation, transformation logarithmique, racine carrée et avec une puissance de 0,8, Figure 4-15). On remarque qu'une transformation logarithmique donne la même visibilité aux fortes et faibles concentrations, alors que sans transformation, les faibles concentrations sont quasiment imperceptibles dans la fonction objectif.

Nous avons d'abord opté pour une transformation logarithmique des données d'observation. Les données dans les ouvrages présentant de faibles concentrations étaient correctement calibrées, cependant de forts écarts étaient constatés pour les données de concentrations des ouvrages situés au droit de la source. En utilisant l'équivalent d'une transformation logarithmique³⁴, Carniato (2014) obtient une sous-estimation des concentrations les plus fortes, alors que dans notre cas les fortes concentrations étaient aussi bien surestimées que sous-estimées. *A contrario*, sans transformation logarithmique, les faibles concentrations étaient systématiquement surestimées. Pour finir, les meilleurs résultats de RMSE ont été obtenus avec une transformation de type racine carrée. Les résultats de calibration des concentrations en benzène, sans transformation, et avec une transformation logarithmique et racine carré des données d'observation, sont présentées Figure 4-16.

³⁴ Carniato (2014), utilise dans ces travaux de thèse des poids inversement proportionnels aux concentrations, ce qui revient, dans l'hypothèse d'une linéarité du modèle, à appliquer une transformation logarithmique des données d'observation (Doherty, 2010a).

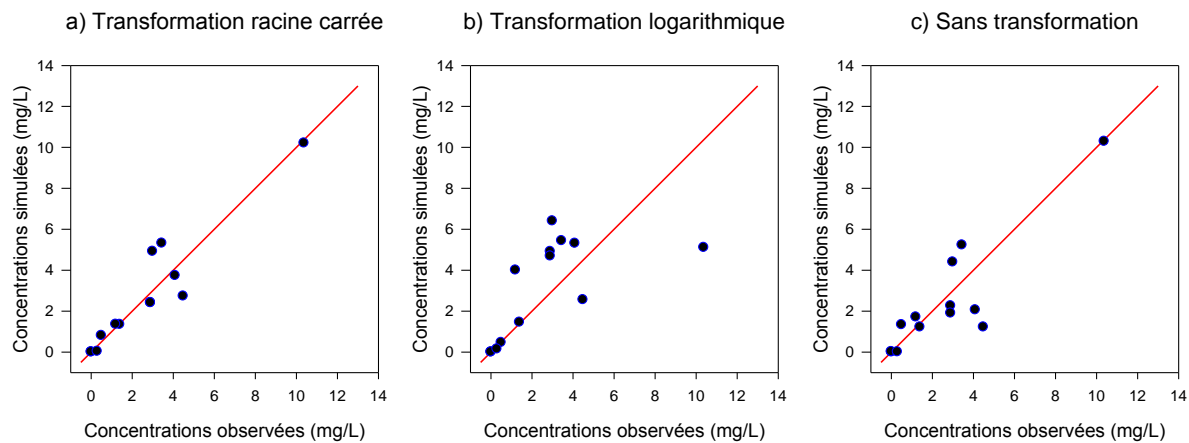


Figure 4-16 : Résultats de calibration des concentrations en benzène avec différentes transformations des données d'observation : racine carrée (a), logarithmique (b) sans transformation (c).

Données de conditionnement

Les paramètres régissant l'écoulement, limités dans notre étude au champ de conductivité hydraulique, ont été estimés dans un premier temps à partir des mesures de charges hydrauliques, puis dans un second temps, par des mesures de charges hydrauliques et des mesures de concentrations en BTEX dans la nappe. Une étude de la réduction *a priori* de l'écart-type des paramètres de conductivité hydraulique estimés à partir de ces deux méthodes est présentée Figure 4-17. La réduction de l'écart-type d'un paramètre a été calculée en soustrayant de l'unité le rapport de l'écart-type *a posteriori* obtenu à partir de la matrice de covariance des paramètres *a posteriori* (cf. paragraphe 4.3.8) sur l'écart-type *a priori* renseigné par le modélisateur³⁵.

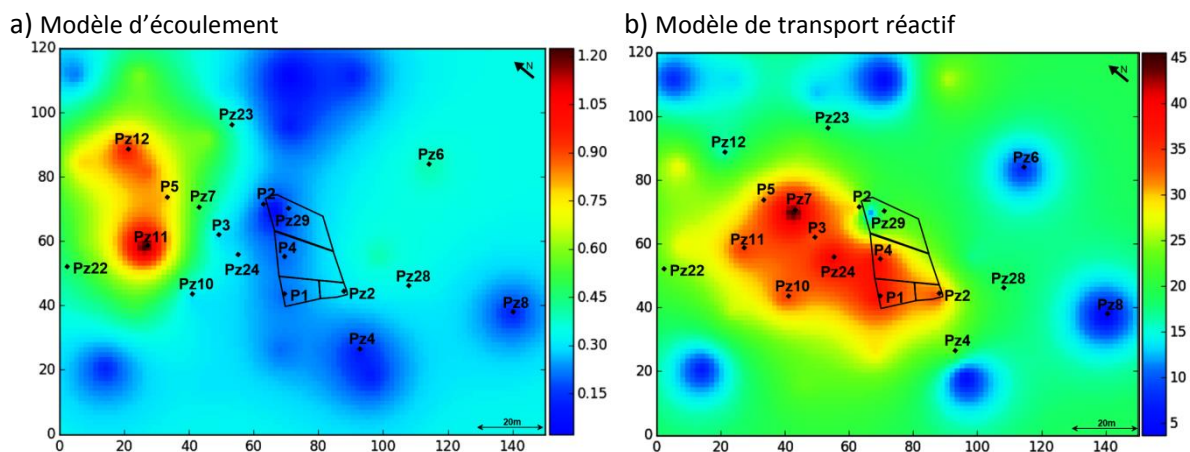


Figure 4-17 : Diminution de l'écart-type (%) du champ de conductivité hydraulique estimée à partir a) des mesures de charges hydrauliques et b) des mesures de charges hydrauliques et des mesures de concentrations (NB : les valeurs des échelles de couleurs sont différentes).

On remarque que l'incertitude sur la distribution des paramètres est particulièrement réduite au niveau de la zone du panache de contaminants. Ces résultats mettent en évidence le fait que les concentrations en contaminants contiennent des informations permettant une meilleure définition du champ de conductivité hydraulique, et sont en concordance avec les résultats obtenus par Carniato et al. (2015) et Fienen et al. (2009).

³⁵ L'écart-type *a priori* est calculé, sous l'hypothèse que la distribution des paramètres suit une loi log-normale, en multipliant par 0,25 la différence entre le log de la borne supérieure et le log de la borne inférieure.

4.4.9.2 Critique du modèle optimal

Dans ce travail, un modèle de transport réactif a été développé et calibré, de manière à reproduire la contamination des eaux souterraines par des BTEX d'un site, avant la mise en œuvre d'un procédé de traitement. Le modèle inclut les processus jugés importants pour la reproduction de la pollution observée, à savoir l'écoulement des eaux souterraines, le transfert des contaminants de la phase organique présente dans la source résiduelle vers la nappe, le transport des contaminants en phase dissoute, et les processus de biodégradation naturelle.

Par ailleurs, l'utilisation de points pilotes pour définir le champ de conductivité hydraulique offre l'avantage d'introduire une paramétrisation flexible pour permettre une meilleure représentation des concentrations en contaminants dans la nappe. Cependant, la réalisation d'un modèle d'écoulement en régime permanent n'a pas permis de prendre en compte les variations de la direction de l'écoulement suivant les périodes basses eaux/hautes eaux. Il est possible que les phénomènes de dispersion transversale du panache de contaminants, induits par ces variations, aient été compensés par l'estimation de fortes valeurs de la dispersivité transversale et de fortes valeurs de conductivités hydrauliques estimées dans la zone de Pz29 et Pz23. Par conséquent, des doutes subsistent sur la réalité du champ de conductivité hydraulique.

En ce qui concerne le terme source, nous avons vu que la part de BTEX dans le mélange d'hydrocarbures est très variable suivant la zone considérée. Ces observations confortent l'emploi de différentes zones pour représenter l'hétérogénéité de la distribution des contaminants dans le sol. Cependant, l'inadéquation entre les concentrations simulées et observées dans les ouvrages situés au droit et en aval direct de la zone source suggère que le schéma de paramétrisation du terme source n'est pas assez détaillé pour englober l'hétérogénéité de la distribution du NAPL.

En considérant la concentration en composés peu solubles (L_{sNAPL}) connue (sur la base des analyses de sols effectuées entre 2006 et 2012), alors les informations contenues dans les données de conditionnement de concentrations en contaminants considérés dans le modèle ont permis d'estimer les concentrations en BTEX en zone source. Cependant, à ce stade de la démarche de modélisation les quantités en BTEX estimées dans le modèle sont fortement dépendantes de la quantité de L_{sNAPL} considéré, et demeurent par conséquent incertaines.

Ces premiers efforts de modélisation nous indiquent que pour perfectionner la définition du modèle optimal avant la phase de traitement, la description des processus d'écoulement et de transport réactif sur le site devrait être améliorée en utilisant des informations supplémentaires, à savoir :

- Des mesures de charges hydrauliques, avec une périodicité adaptée aux variations du niveau de nappe, et des mesures directes de l'infiltration, pour permettre l'élaboration d'un modèle d'écoulement en condition transitoire.
- Des mesures in-situ des processus de biodégradation (de type slug-test par exemple), afin de confirmer les cinétiques de biodégradation simulées.
- La variation temporelle claire du flux émis de contaminants dans la nappe, se traduisant par une diminution des mesures de concentrations en contaminants dans les piézomètres, pour réduire les incertitudes sur les cinétiques de dissolution et estimer les quantités de NAPL dans les sols.

4.5 Construction et calibration du modèle de bio-traitement du site d'étude

Nous détaillons dans cette partie la construction et la calibration du modèle hydrogéochimique du bio-traitement mis en œuvre sur le site (cf. chapitre 3). Ce modèle constitue un outil d'aide à la décision dans la gestion et l'optimisation d'un bio-traitement *in situ* des eaux souterraines.

4.5.1 Cadre du travail de modélisation du bio-traitement et approches

La modélisation du bio-traitement a été réalisée sur la base de trois modèles complémentaires.

Le modèle central est un modèle de transport réactif en 2-D plan. Il intègre les mécanismes suivants : (1) la distribution spatiale des contaminants au niveau de la zone source, (2) le transfert de masse des contaminants vers les eaux souterraines, (3) le comportement du panache de contaminants dissous, (4) le procédé de traitement et (5) les processus de biodégradation des contaminants. Par ailleurs, afin de limiter les temps de calcul des simulations, les processus géochimiques associés au traitement, tels que la chimie du système calco-carbonates, ne sont pas pris en compte dans ce modèle.

En parallèle, un modèle géochimique a été réalisé avec le code de calcul PHREEQC -2 (Parkhurst and Appelo, 1999). La chimie complète des eaux du site en contexte de traitement a été étudiée par une simulation de type batch, afin de comprendre l'évolution des indicateurs de biodégradation tels que l'alcalinité et le pH des eaux (cf. chapitre 3).

Le troisième modèle réalisé est un modèle 3-D. La présence d'une barrière perméable dans la partie supérieure de l'aquifère, et de puits de pompages et d'injections crépinés dans la partie inférieure de l'aquifère, entraîne des hétérogénéités verticales des flux. La réalisation d'un modèle multi-couches est nécessaire pour la simulation détaillée des flux verticaux. Ce type de modèle entraîne des temps de calcul importants, et est difficile à calibrer en l'absence de données de concentrations en contaminants à différentes profondeurs. Par conséquent, le modèle de travail sur lequel sera entrepris le calage du modèle est le modèle de type 2-D. A partir des résultats du modèle 2-D, une étude de l'influence de la barrière et des pompages sur les flux de contaminants sera réalisée sur un modèle 3-D.

4.5.2 Etude du modèle géochimique

Les processus géochimiques rencontrés dans les eaux souterraines du site en phase de traitement ont été étudiés, sur la base d'un modèle de type batch. Tout au long du traitement, on note une absence d'oxygène dans les piézomètres situés à proximité de la zone d'injection. Deux hypothèses peuvent être à l'origine de cette observation : (1) une consommation immédiate de l'oxygène aux abords de la barrière par les microorganismes pour leur activité de biodégradation, ou (2) une perte importante de l'oxygène due à des phénomènes de dégazage, de piégeage et d'utilisation pour la précipitation d'hydroxyde. Dans cette partie, la quantité d'oxygène réellement disponible pour la biodégradation est étudiée, afin de vérifier par modélisation s'il est possible qu'une activité bactérienne soit présente à proximité immédiate de la zone d'injection du fluide de traitement, mais ne conduise pas à une évolution mesurable des indicateurs de biodégradation, tels que le pH et l'alcalinité.

L'oxygène dissous dans les eaux se forme à partir d'une réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en O_2 et H_2O . Dans le cas où la décomposition du peroxyde d'hydrogène se produit à une cinétique supérieure à la cinétique de biodégradation ou à la cinétique de solubilisation de l'oxygène dans l'eau, alors l'oxygène est libéré dans la zone non saturée. Huling et al. (1990) ont montré qu'en colonne, environ 30 % de l'oxygène injecté en zone saturée sous forme de peroxyde, est dégazé. Selon eux, il est vraisemblable que cette proportion soit plus élevée sur le terrain. Par ailleurs, l'étude menée par Fry et al. (1996) indique que les processus de piégeage de phase gaz (O_2 gazeux) dans le milieu poreux lors du dégazage et lors de la fluctuation du niveau de la nappe peuvent entraîner un facteur de retard de déplacement du panache d' O_2 dissous de l'ordre de 2,6. Compte tenu des fortes concentrations en fer et manganèse dissous dans les eaux souterraines du site, une étude stœchiométrique montre qu'il est possible que 5 à 6 mg/L de dioxygène soient consommés pour la précipitation du fer II et du Mn II.

Une étude du ratio entre les concentrations en oxygène injectées fournies par l'exploitant du traitement et mesurées, présentée Figure 4-18, met en évidence une perte significative de l'oxygène. En effet, seulement 11 % de l'oxygène injecté semble être disponible pour la biodégradation.

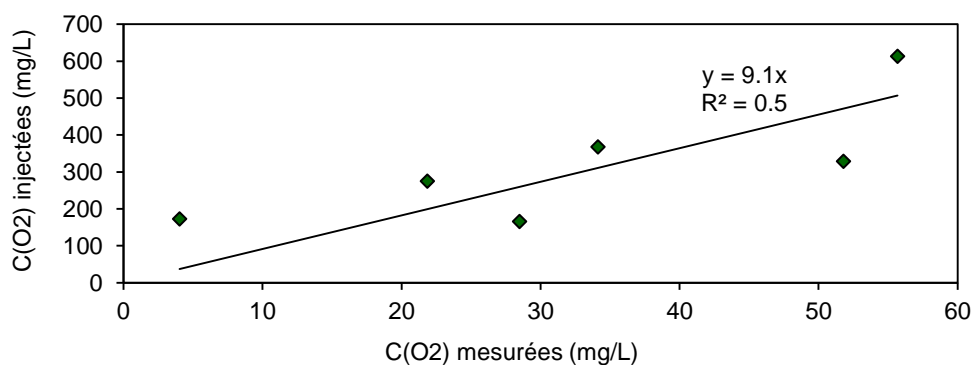


Figure 4-18 : Concentrations en dioxygène dissous injecté en Pi2 en fonction des concentrations en dioxygène mesurées en Ps3. Le ratio entre les concentrations en dioxygène dissous injecté et mesuré est de 9,1. Le coefficient de corrélation entre les points est de 0,5.

L'évolution des indicateurs de biodégradation tels que le pH et l'alcalinité est étudiée sur la base d'une consommation biologique de l'oxygène de l'ordre de 50 mg/L. Avant le lancement du traitement, l'hydrochimie de l'aquifère est caractérisée par une eau avec une alcalinité forte (de l'ordre de 50°F), et un pH proche de la neutralité (environ 6.8). La composition des eaux au niveau du piézomètre P2, utilisée pour la simulation, est détaillée Tableau 4-10. Les eaux sont considérées en équilibre avec la calcite. La quantité de toluène simulée en entrée est de 25 mg/L, et la cinétique de dégradation aérobie du toluène est renseignée à $0,1 \text{ jr}^{-1}$. Le temps de simulation est de 100 jours.

Les résultats de modélisation sont présentés Figure 4-19. La quantité de dioxygène fournie au système (50 mg/L) permet de dégrader 62 % du toluène présent en solution. Suivant la stœchiométrie de la réaction d'oxydation du toluène, la quantité théorique de toluène pouvant être dégradée est de 64 %. Aussi, l'utilisation de l'oxygène pour la précipitation des hydroxydes n'est pas significative, et ne constitue vraisemblablement pas le mécanisme majeur dans la perte d'oxygène disponible pour la biodégradation. La diminution du pH est de 0,1 unité, et l'augmentation de l'alcalinité de 10 °F. Les variations enregistrées pour ces deux indicateurs sont faibles. Pour le pH, la diminution enregistrée est de l'ordre de l'erreur de mesure. L'erreur d'analyse de l'alcalinité est de 5

%, auxquels il est nécessaire de rajouter l'erreur liée aux prélèvements, qui est difficile à apprécier. Néanmoins, avant le traitement, les valeurs de l'alcalinité mesurées sur un même point varient entre 0,5 et 27 % (variation mesurée sur deux campagnes). Par conséquent, une variation de l'alcalinité de 20 % peut-être jugée comme difficilement mesurable sur site.

| Paramètre | Valeur | Paramètre | Valeur |
|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| NH ₄ ⁺ | 8,3.10 ⁻⁶ | NO ₃ ⁻ | 1,0.10 ⁻⁷ |
| Ca ²⁺ | 2,4.10 ⁻³ | O ₂ | 1,6.10 ⁻³ |
| Alcalinité | 5,0.10 ⁻³ | K ⁺ | 8,0.10 ⁻⁴ |
| Cl ⁻ | 5,5.10 ⁻³ | Na ⁺ | 1,0.10 ⁻³ |
| Fe ²⁺ | 3,0.10 ⁻⁴ | SO ₄ ⁻ | 5,0.10 ⁻⁵ |
| Mn ²⁺ | 6,0.10 ⁻⁵ | pH | 6,8 |
| Mg ²⁺ | 9,8.10 ⁻⁴ | Température | 15,0 |

Tableau 4-10 : Hydrogéochimie des eaux souterraines mesurée en P2 (mol/L, sauf pH & T ° C).

Les résultats de cette étude mettent en évidence le fait que l'absence d'évolution des indicateurs de biodégradation, tels que le pH et l'alcalinité, ne peut pas être imputée à une absence de biodégradation microbienne sur le site. Le fort pouvoir tampon des eaux du site masque la diminution du pH et l'augmentation de l'alcalinité attendue lors de la minéralisation des BTEX. Aussi, dans le modèle de transport réactif 2-D, présenté ci-après, nous ne considérons pas les variations de pH et d'alcalinité, mais conservons une possibilité de dégradation des BTEX. Par ailleurs, nous utiliserons dans le modèle des concentrations en oxygène dix fois inférieures aux concentrations réellement injectées.

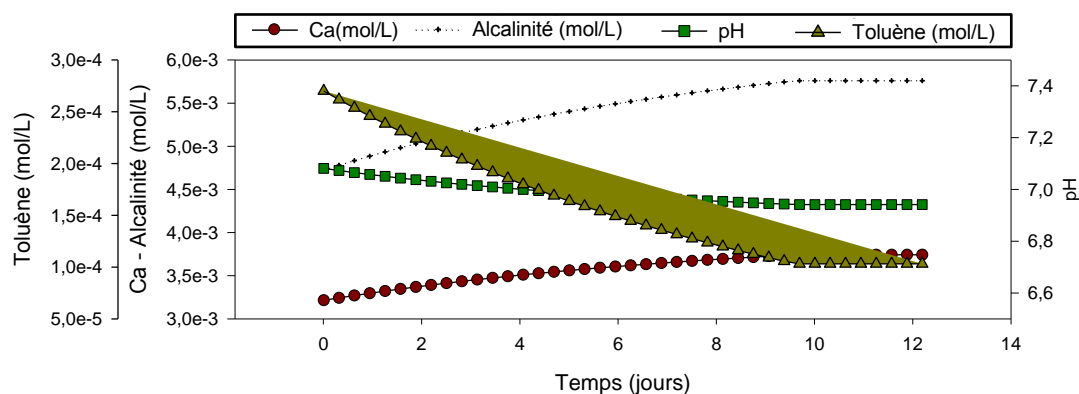


Figure 4-19 : Evolution des concentrations en calcium, du pH et de l'alcalinité lorsque 50 mg/L d'oxygène sont consommés pour la biodégradation du toluène.

4.5.3 Construction du modèle de transport réactif 2-D

Les résultats de calibration du modèle historique ont servi de base à la construction du modèle de bio-traitement. Les changements effectués concernant la structure du modèle sont présentés ci-après.

4.5.3.1 Discrétisation du modèle

La résolution de la grille du modèle a été affinée pour permettre la représentation du procédé de traitement. Le domaine modélisé, présenté Figure 4-20, est discrétisé par 35 lignes et 72 colonnes, ce qui représente des mailles de 1 × 2 m au niveau de la zone d'intérêt.

La période modélisée s'étend sur 504 jours (durée de suivi du traitement) découpée en période de 7 jours, elle-même divisées en pas de temps de 3,5 jours.

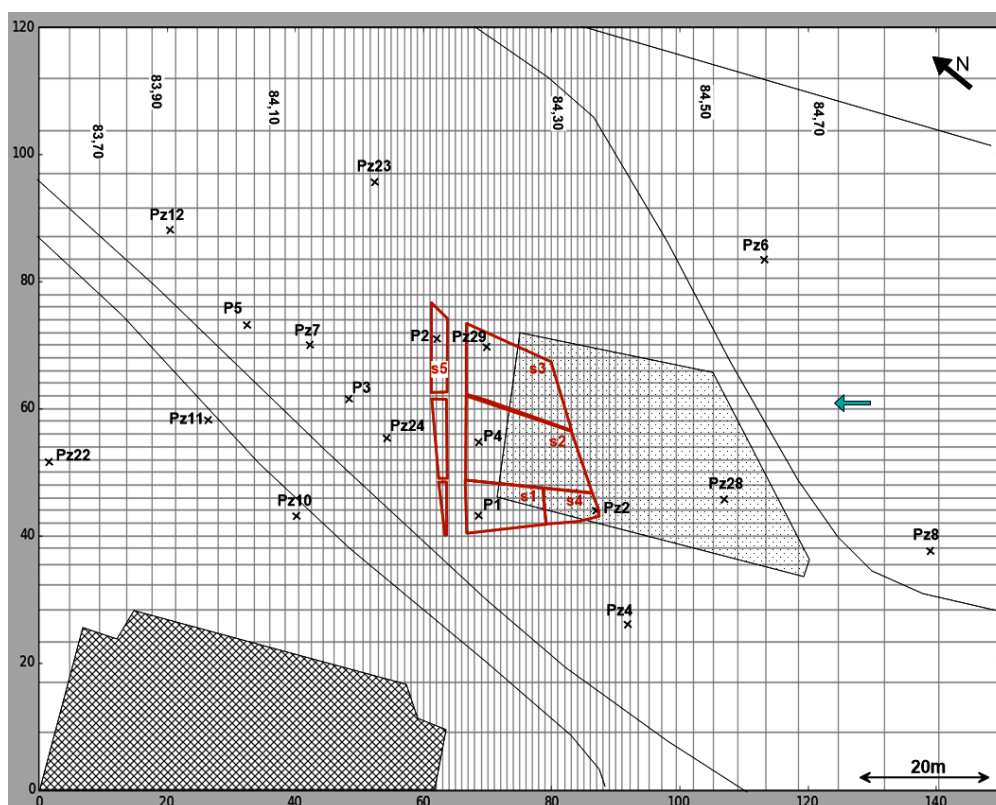


Figure 4-20 : Présentation du domaine (lignes continues noire), de la grille (lignes continues gris foncé), et de la géométrie de la source de pollution (lignes continues rouge) du modèle du bio-traitement.

4.5.4 Paramétrisation

4.5.4.1 Schéma de paramétrisation

Le modèle d'écoulement utilisé pour la modélisation du bio-traitement provient du modèle historique. Les valeurs de conductivités hydrauliques sur la majeure partie du domaine d'étude, les paramètres de transport (porosité et dispersivités) et les cinétiques de biodégradation en condition anaérobie estimées lors de la calibration du modèle avant la phase de traitement, ont été conservées. Les paramètres estimés lors de la calibration du problème inverse sont :

- Les concentrations en Lsnapl, benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans les sols pour les cinq zones sources (s1, s2, s3, s4 et s5), présentées Figure 4-20 (par conséquent contrairement au modèle historique les quantités de contaminants dans les sols sont estimées dans le modèle du traitement).
- La cinétique de dissolution des BTEX.
- La cinétique de dégradation du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes en condition aérobie.
- Les conductivités hydrauliques en aval immédiat de la barrière hydraulique, afin d'affiner la calibration de l'évolution des concentrations observées en Pz24, Pz7 et P3 (cf. chapitre 3).

La géométrie de la source a été définie à partir du modèle historique calibré, assortie de quelques modifications. La partie de la source se trouvant au droit de la barrière perméable a été retirée,

puisque les sols ont été excavés à cet endroit lors des travaux. En aval de la barrière perméable, les zones sources de LNAPL ont été étendues (cf. Figure 4-20). La composition de la zone au droit de l'ouvrage P2 (s5) a été estimée lors de la calibration. Les limites de la zone source simulée sont présentées Figure 4-20.

4.5.4.2 Régularisation

Comme pour la calibration du modèle avant la phase de traitement, une régularisation de Tikhonov et une décomposition en valeur singulière avec un seuil de troncature de $5 \cdot 10^{-7}$ ont été utilisées pour améliorer la stabilité numérique.

4.5.4.3 Conductivité hydraulique

Des points pilotes (au nombre de 10) ont été rajoutés sur environ 10 m à l'aval de la barrière hydraulique. L'objectif d'une telle démarche est d'affiner l'estimation des conductivités hydrauliques dans cette zone en accord avec l'évolution des concentrations observée dans les ouvrages Pz7, Pz24 et P3. Les valeurs de conductivité hydraulique estimées lors de la calibration du modèle historique sur les autres points pilotes ont été conservées.

4.5.4.4 Zone source et dissolution

Les fractions molaires en BTEX estimées lors de la calibration du modèle avant la phase de traitement n'ont pas été utilisées comme information *a priori* dans le modèle du bio-traitement. En effet, la forte augmentation des concentrations en BTEX à proximité de la zone d'injection du fluide de traitement (suite au lancement du traitement, cf. chapitre 3) n'a pas permis de conserver une continuité vis-à-vis de ces paramètres entre le modèle historique et le modèle de traitement. Par conséquent, comme pour le modèle historique, les fractions molaires calculées à partir des analyses de sol ont été utilisées comme informations *a priori* (cf. Tableau 4-3). Pour la source s5, les fractions molaires initiales ont été définies à partir de tests de calibration initiaux par essai-erreurs, et sont présentées Tableau 4-11.

La cinétique de dissolution a également été modifiée pour être plus réaliste, compte tenu des données observées. A partir d'essais de calibration par essai-erreur, réalisés préalablement à la résolution du problème inverse, un coefficient de transfert de masse *a priori* de $0,003 \text{ j}^{-1}$ a été adopté. Par ailleurs, également sur la base de ces essais, nous avons noté une différence de comportement entre le benzène et le toluène d'une part, et l'éthylbenzène et les xylènes d'autre part. Par conséquent, deux paramètres de coefficients de transfert de masse ont été utilisés pour la calibration du modèle, le premier pour le couple benzène/toluène, et le second pour le couple éthylbenzène/xylènes.

| Fraction molaire (%) | s5 |
|----------------------|------|
| Benzène | 2,1 |
| Toluène | 10,6 |
| Ethylbenzène | 5,8 |
| Xylènes | 20,7 |
| Lsnapl | 54,9 |

Tableau 4-11 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) *a priori* renseignées dans le modèle pour la source s5.

La cinétique de dissolution a également été modifiée pour être plus réaliste, compte tenu des données observées. A partir d'essais de calibration par essai-erreur, réalisés préalablement à la résolution du problème inverse, un coefficient de transfert de masse a priori de $0,003 \text{ j}^{-1}$ a été adopté. Par ailleurs, également sur la base de ces essais, nous avons noté une différence de comportement entre le benzène et le toluène d'une part, et l'éthylbenzène et les xylènes d'autre part. Par conséquent, deux paramètres de coefficients de transfert de masse ont été utilisés pour la calibration du modèle, le premier pour le couple benzène/toluène, et le second pour le couple éthylbenzène/xylènes.

4.5.4.5 Biodégradation

Comme pour le modèle historique, un modèle cinétique d'ordre 1 est utilisé pour modéliser la biodégradation des BTEX en conditions aérobies. En accord avec les données bibliographiques présentées au chapitre 3, une valeur moyenne des cinétiques des BTEX en conditions aérobies a été utilisée comme valeur initiale ($0,1 \text{ j}^{-1}$).

4.5.4.6 Variables d'entrées fixes

Les débits de pompage des eaux souterraines, ainsi que les débits d'injection et les concentrations en oxygène du fluide de traitement, ont été fixés dans le modèle en fonction des données relevées lors du suivi du procédé. Les débits imposés sur les différents puits d'exploitation du site en phase de traitement ont été appliqués avec un pas de temps variable, dépendant de la fréquence des relevés (quasi-mensuelle). Les concentrations en oxygène aux puits d'injection ont été fixées dans le modèle à 10% de la concentration en oxygène injectée (cf. Figure 4-18).

La zone d'infiltration en ZNS a été modélisée par une zone de recharge dont la composition des eaux est identique à la composition géochimique initiale de la nappe (cf. Tableau 4-5). Les débits d'injection imposés dans le modèle sont identiques aux débits mesurés lors du suivi du traitement.

4.5.5 Données d'observation

Les données de conditionnement correspondent aux concentrations mesurées pendant la phase de traitement (d'avril 2014 à avril 2015) dans les ouvrages situés au droit de la zone source (P1, P2, P4 et Pz29) et en aval immédiat (P3, Pz7 et Pz24). Les concentrations mesurées en Pz2 pendant le fonctionnement de la zone d'infiltration en ZNS ont également été utilisées comme données de conditionnement, en faisant l'hypothèse que la zone d'infiltration ait été active tout le long du traitement. Une transformation racine a été appliquée aux données d'observation.

Une pondération a été appliquée aux données de concentrations pour prendre en compte des incertitudes sur les concentrations en contaminants dues à des incertitudes sur le fonctionnement du procédé de traitement, notamment au niveau de l'ouvrage P4 (cf. chapitre 3). Un poids inférieur d'un facteur 2 a été appliqué sur les données jugées incertaines.

La fonction objectif cible a été fixée en prenant en compte une incertitude de 20 % sur les mesures de concentrations en contaminants, et en adéquation avec les poids renseignés pour chaque observation ($\Phi' = 1,8$).

4.5.6 Performance de la calibration

On note l'arrêt du processus d'optimisation au bout de neuf itérations. La valeur de la fonction objectif finale est de 2,1. Après vérification de l'intégrité des valeurs de paramètres estimés, le jeu de paramètres de la quatrième itération d'optimisation ($\Phi' = 2,3$) a été considéré comme la meilleure solution de calibration. En effet, au-delà de cette itération on note une forte perturbation des paramètres estimés sans que cela améliore de manière significative la valeur de la fonction objectif.

4.5.6.1 Aux abords de la zone de traitement

Les résultats de calibration sont présentés Figure 4-21. Dans le modèle, le traitement débute au bout de 21 jours. Les concentrations en toluène simulées dans les ouvrages aux abords de la barrière (P1, P2, Pz29) sont en accord avec les concentrations observées dans ces ouvrages. Alors que les concentrations en benzène sont légèrement surestimées en P1 en fin de traitement. Il est possible que l'emploi d'une même valeur du coefficient de transfert de masse pour le benzène et le toluène soit responsable de cette surestimation. En P4, les fortes variations de concentration en benzène et toluène observées ne sont pas correctement simulées. On remarque que l'absence de contamination enregistrée lors de la dernière campagne de suivi n'est pas correctement simulée par le modèle. Cela favorise l'hypothèse d'un écoulement préférentiel du fluide du traitement dans cet ouvrage dû à un défaut du traitement (cf. Chapitre 3).

La simulation des concentrations en éthylbenzène et en xylènes est satisfaisante pour les ouvrages P1, Pz29 et P4 (sauf pour la dernière campagne en P4 pour les raisons évoquées ci-dessus). Dans l'ouvrage P2, au-delà de 250 jours, les concentrations en xylènes et en éthylbenzène sont sous-estimées par le modèle. Des tests réalisés en enlevant toute activité de biodégradation pour les xylènes et l'éthylbenzène dans le modèle (résultats non présentés) montrent que la cause de la diminution soudaine des concentrations ne provient pas d'une activité biologique seule mais est couplée à un effet hydraulique. A cette période, les données de débit injecté indiquent que l'ensemble de l'injection du fluide de traitement se situe en Pi1 (ouvrage situé à proximité de P2). Cela a pour conséquence, en plus de dynamiser la biodégradation, de déplacer le panache de contaminants à l'ouest de P2, ce qui se traduit par une diminution des concentrations dans cet ouvrage. Une erreur de mesure dans les débits injectés, ou une zone très peu perméable entre l'ouvrage P2 et la barrière (non représentée dans le modèle), peuvent être à l'origine de cette erreur de simulation.

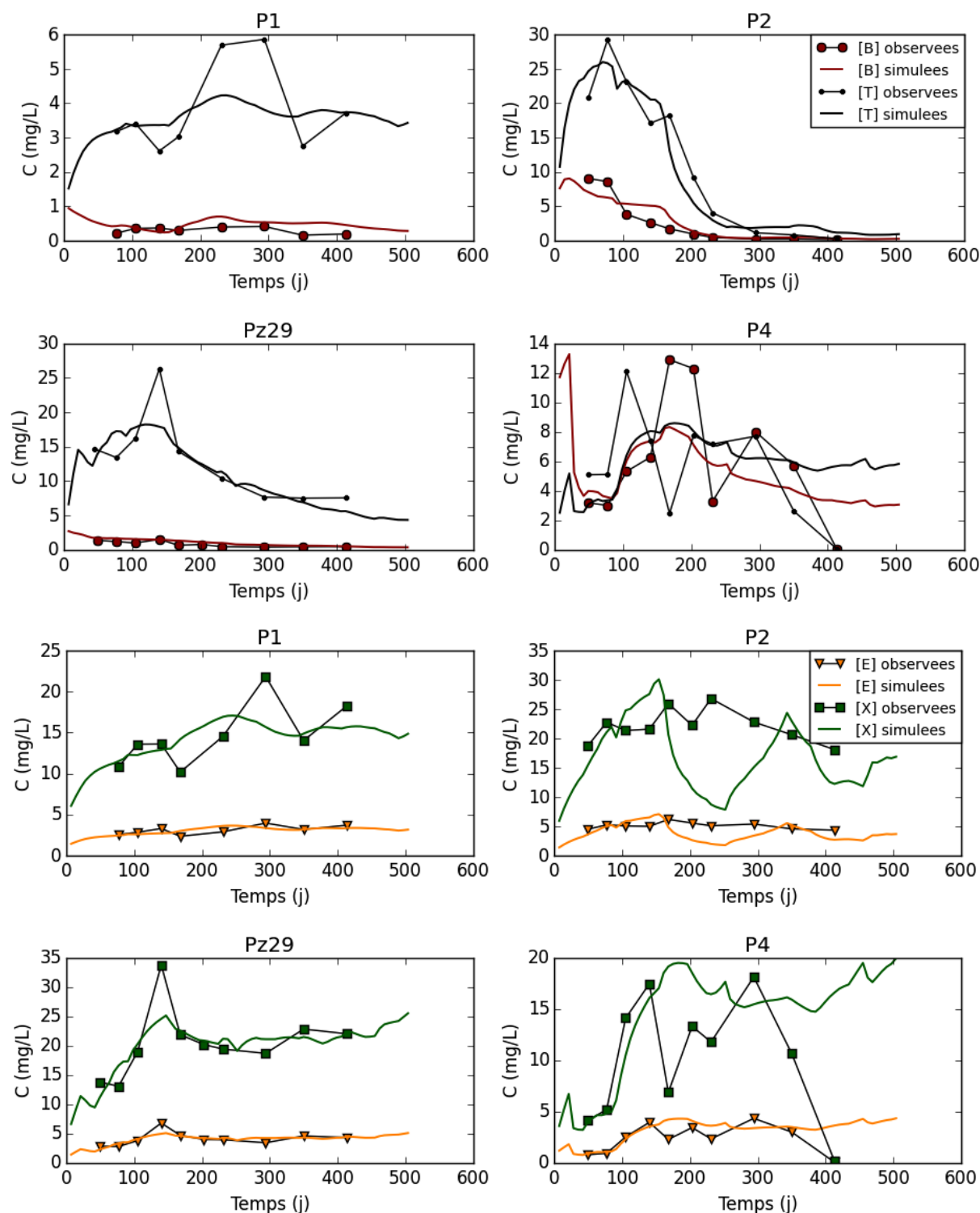


Figure 4-21 : Concentrations en BTEX observées et simulées dans les ouvrages P1, P2, P4, et Pz29 (début du traitement à 21 jours), [B] = concentrations en benzène (mg/L), [T] concentrations en toluène (mg/L), [E] concentrations en éthylbenzène (mg/L) et [X] concentrations en xylènes (mg/L).

4.5.6.2 En aval de la zone de traitement

Les temps d'arrivée du panache de contaminants sont surestimés pour les ouvrages Pz24 et Pz7. Il n'a pas été possible de simuler correctement les fortes concentrations et le temps d'arrivée du panache en Pz24 et Pz7. Cela peut être la conséquence des fortes valeurs de dispersion estimées lors de la calibration du modèle historique et qui ont été conservées.

En P3, l'augmentation des concentrations suite au lancement du traitement est correctement estimée par le modèle. Les concentrations dans cet ouvrage présentaient de fortes variations avant le début du traitement, se traduisant par une inadéquation entre les concentrations simulées au temps 0 (estimée lors de la calibration du modèle historique) et les concentrations mesurées au début du traitement. Par exemple pour le benzène, sur les quatre campagnes avant le traitement les concentrations varient entre 2,3 et 4,8 mg/L.

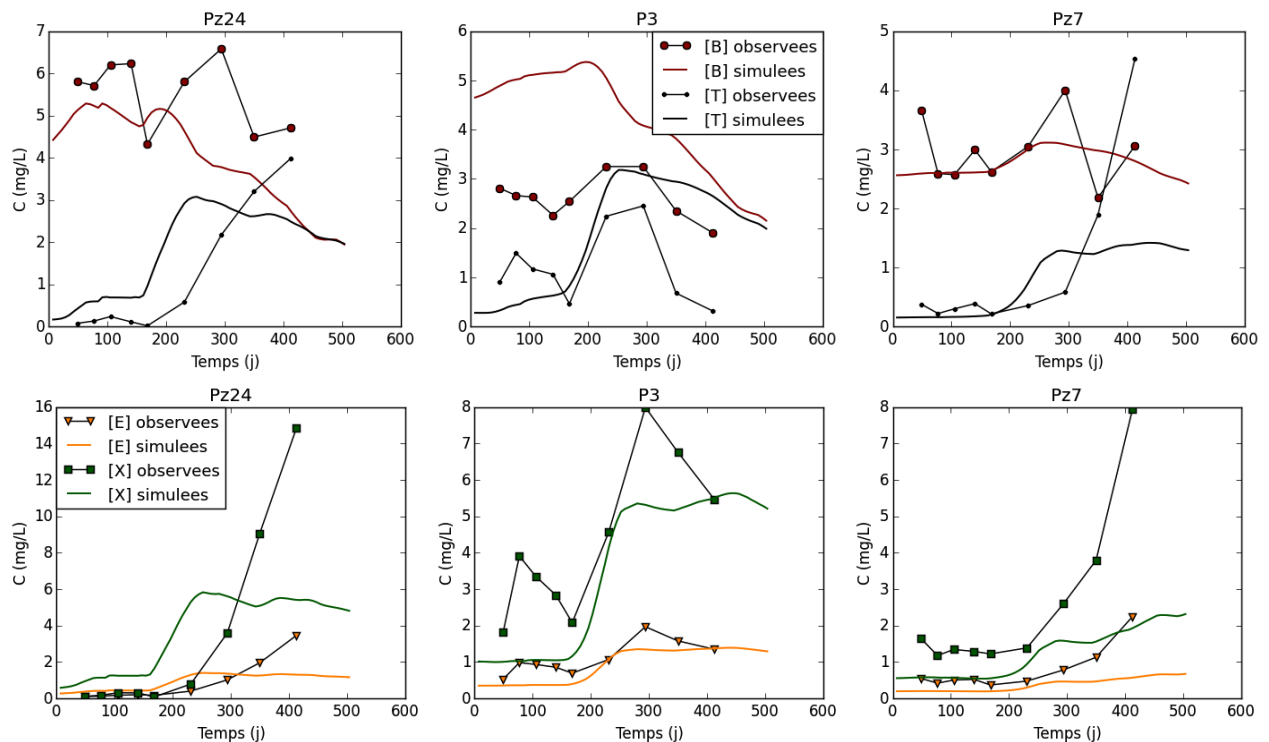


Figure 4-22 : Concentrations en BTEX observées et simulées dans les ouvrages Pz24, P3 et Pz7 (début du traitement à 21 jours), [B] = concentrations en benzène (mg/L), [T] concentrations en toluène (mg/L), [E] concentrations en éthylbenzène (mg/L) et [X] concentrations en xylènes (mg/L).

4.5.7 Paramètres estimés

Les champs de conductivité hydraulique estimés lors de la calibration du modèle historique et lors de la calibration du modèle du bio-traitement sont présentés Figure 4-23. On remarque tout d'abord que la zone de fortes conductivités hydrauliques estimées aux abords de l'ouvrage P3 a été étendue et déplacée légèrement plus à l'est. Les conductivités hydrauliques nouvellement estimées ont légèrement diminué en P3 et augmenté en Pz7. Malgré ces modifications les valeurs estimées restent en accord avec les données mesurées pour ces ouvrages. En revanche, la valeur estimée en Pz24 a fortement augmenté (de 0,09 à 1,9). Compte tenu de l'inadéquation entre les concentrations estimées et observées dans cet ouvrage, cette estimation semble aberrante.

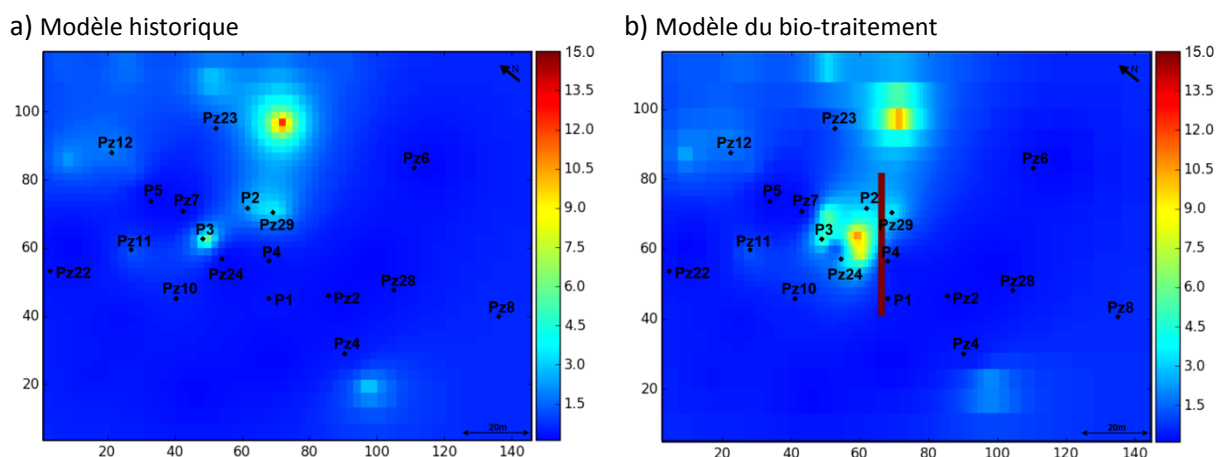


Figure 4-23 : Champ de conductivité hydraulique estimé a) lors de la calibration du modèle historique et b) lors de la calibration du modèle de transport réactif (la bande rouge correspond à la barrière hydraulique).

Les fractions molaires en BTEX avant la phase de traitement (= jours 0 dans ce modèle) estimées lors du processus d'optimisation des paramètres sont présentées Tableau 4-12. Les fractions molaires en BTEX simulées sont proches des fractions molaires calculées à partir des analyses de sols, contrairement aux résultats obtenus lors de la calibration du modèle historique. Par rapport à la composition moyenne d'une essence, on remarque de manière globale (pour les cinq zones) que la phase organique est enrichie en éthylbenzène et xylènes (composés les moins solubles), alors que la part en benzène et toluène (composés les plus solubles) est moins importante. La composition de la source s5, située au droit de l'ouvrage P2, estimée par le modèle est constituée à près de 50 % de xylènes. L'hypothèse plausible pour expliquer ces résultats serait la présence d'une zone très peu perméable entre cet ouvrage et la barrière hydraulique, ce qui aurait entraîné une accumulation de la phase organique dans les sols. Malgré la présence d'un point pilote entre les ouvrages P2 et Pz29, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'une telle zone avec le modèle. Des investigations complémentaires seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.

| | s1 | s2 | s3 | s4 | s5 |
|--------------|-------|------|------|------|------|
| Benzène | 0,004 | 1,2 | 0,03 | 0,2 | 3,3 |
| Toluène | 1,0 | 2,8 | 8,4 | 1,5 | 18,0 |
| Ethylbenzène | 4,8 | 5,7 | 8,1 | 2,0 | 11,9 |
| Xylènes | 25,9 | 28,8 | 45,3 | 9,0 | 54,3 |
| Lsnapl | 68,2 | 61,6 | 38,2 | 87,3 | 12,6 |

Tableau 4-12 : Fractions molaires pour les BTEX et le composé Lsnapl (%) estimées lors de la calibration du modèle.

La quantité d'hydrocarbures (somme des 5 composés considérés dans le modèle), estimée lors du processus de calibration est de 14,5 m³, soit plus du double de la quantité estimée à partir des analyses de sols.

Ces résultats sont cependant incertains. En effet, il apparaît qu'il existe une forte corrélation positive (> 0,9) entre les concentrations en BTEX et les concentrations en composé peu soluble (Lsnapl) au niveau des zones sources s1, s2 et s4 (cf. Tableau 4-13). Les quantités en contaminants dans ces zones sources sont très faiblement contraintes dans le modèle. On remarque, que les concentrations en contaminants au niveau de ces zones (en P1, P4 et Pz2) ne diminuent pas significativement pendant la période de traitement, contrairement aux concentrations en contaminants (notamment

en benzène et toluène) dans les ouvrages Pz29 et P2 (situés respectivement au droit des zones s3 et s5). Par conséquent, la raison de ces fortes corrélations sur les sources s1, s2 et s4, est probablement imputable à l'absence d'évolution des concentrations en contaminants pendant la période modélisée (Cardiff et al., 2010).

| | s1 | s2 | s4 |
|--------------|------|------|------|
| C_{Lsnapl} | | | |
| C_{Bnapl} | 0,06 | 0,92 | 0,94 |
| C_{Tnapl} | 0,98 | 0,91 | 0,95 |
| C_{Enapl} | 0,99 | 0,94 | 0,94 |
| C_{Xnapl} | 0,99 | 0,92 | 0,95 |

Tableau 4-13 : Coefficient de corrélation entre les concentrations en contaminants en BTEX et les concentrations du composé faiblement soluble dans les zones source s1, s2 et s4 dont la corrélation excède 0,9.

Les paramètres relatifs au modèle de transport réactif sont présentés Tableau 4-14. Les cinétiques de biodégradation aérobie estimées sont proches de la valeur initiale renseignée dans le modèle. Cela met en évidence que ce groupe de paramètres est peu affecté par le processus d'optimisation.

On note une forte différence entre les coefficients de transfert de masse estimés pour le couple benzène/toluène et le couple éthylbenzène/xylènes. Ces résultats sont en désaccord avec de nombreuses études, qui montrent que le coefficient cinétique de transfert de masse de composés dans un mélange, avec des concentrations d'équilibre prédites par la loi de Raoult en assumant un comportement idéal de la solution, est équivalent pour tous les composés (Essaid et al., 2003; Garg and Rixey, 1999). Cependant, d'autres études signalent que les composés d'une phase non-aqueuse peuvent avoir un comportement non-idéal dans le mélange (Agaoglu et al., 2012; Burke Jr, 2012; Lekmine et al., 2014; Liu et al., 2012). D'autre part, Agaoglu et al. (2012), dans une étude sur colonne, montrent qu'en condition de dissolution améliorée, il n'est pas possible de modéliser le comportement du toluène et du benzène avec une seule valeur de coefficient de transfert de masse, supposément à cause d'une différence de propriétés du composé (comme la solubilité) ou de fraction molaire du composé dans le mélange. Par conséquent, dans notre étude, une des hypothèses de fonctionnement serait que sous l'effet des vitesses de fluides accélérées, la cinétique de dissolution de chaque composé soit différente avec un effet plus marqué dans notre cas sur le benzène et le toluène, composés les plus solubles.

| Paramètres | Valeurs | Paramètres | Valeurs |
|-----------------------------|---------|---|---------|
| $k_{benzène} (j^{-1})$ | 0,1 | $k_{xylènes} (j^{-1})$ | 0,05 |
| $k_{toluène} (j^{-1})$ | 0,08 | $k_{f\text{éthylbenzène}/xylènes} (j^{-1})$ | 0,005 |
| $k_{éthylbenzène} (j^{-1})$ | 0,11 | $k_{f\text{benzène}/toluène} (j^{-1})$ | 0,02 |

Tableau 4-14 : Cinétiques de biodégradation des BTEX en condition aérobie et cinétiques de dissolution estimées lors de la calibration du modèle.

4.5.8 Discussion

4.5.8.1 Modélisation du procédé de traitement

Le modèle de transport réactif a été développé dans ce travail afin de reproduire l'effet d'un bio-traitement sur une contamination des eaux souterraines par des BTEX. Le modèle se base en partie

sur le modèle développé avant la phase de traitement. Cependant, des ajustements ont dû être mis en œuvre dans la construction du modèle de traitement, notamment afin de modéliser le procédé de traitement (diminution de la taille des mailles) et l'excavation de la zone source au niveau de la barrière.

Malgré l'acquisition de nouvelles données de conditionnement de concentration en contaminants, les quantités en contaminants dans les zones sources s1, s2 et s4 n'ont pas pu être estimées de manière unique. De fortes incertitudes subsistent sur la masse de contaminants en zone source au terme de ces efforts de modélisation. Des données à long terme, se traduisant par une diminution du flux de contaminants émis par ces zones sources, semblent nécessaires pour améliorer ces résultats.

4.5.8.2 Performance du traitement

Les quantités en oxygène renseignées dans le modèle sont 10 fois inférieures aux quantités d'oxygène réellement injectées, afin d'être en adéquation avec les concentrations en oxygène mesurées au point d'injection. Des essais ont été réalisés en considérant dans le modèle les quantités en oxygène réellement injectées et une cinétique de biodégradation de $0,5 \text{ j}^{-1}$. Les résultats (non présentés) montrent que dans ce cas, les concentrations en oxygènes simulées sont largement surestimées par rapport aux concentrations observées dans les ouvrages du site. *A contrario*, ce facteur correctif permet de simuler correctement l'absence observée d'oxygène dans les ouvrages P1, P2, P4 et Pz29. Des cartes représentant le panache d'oxygène dans le modèle à différents temps sont présentées Figure 4-24.

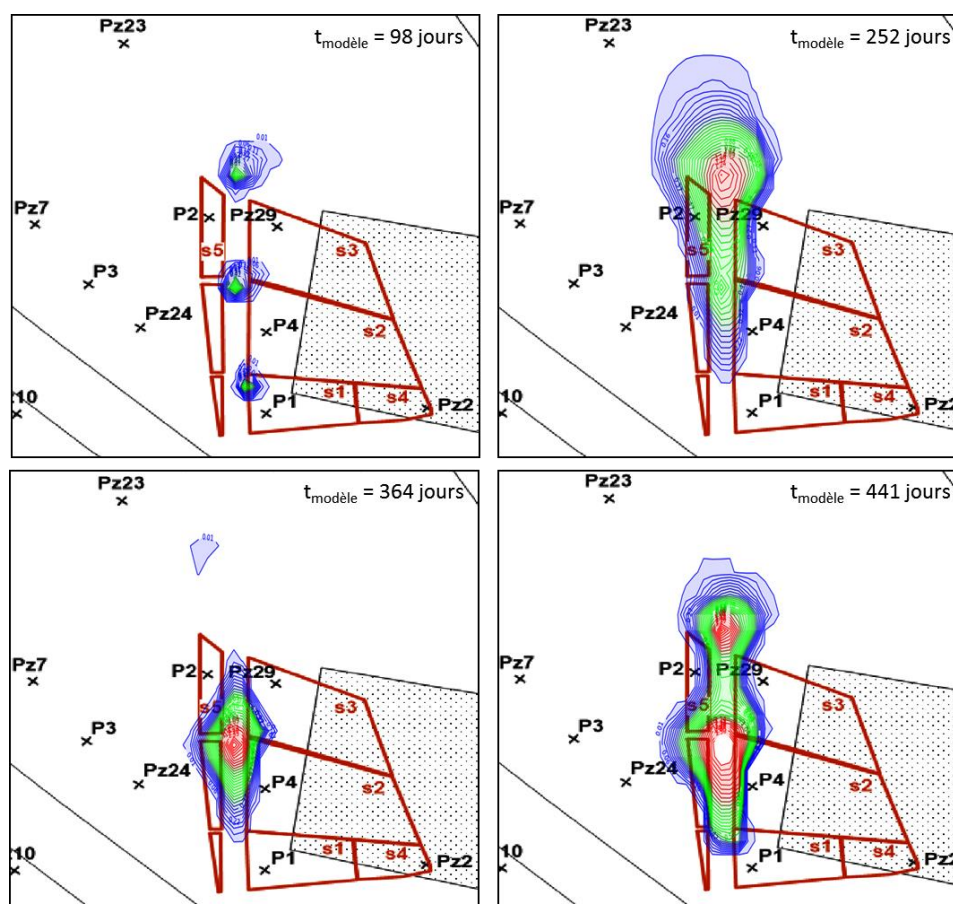


Figure 4-24 : Panache d'oxygène simulé à différents temps depuis le début du traitement, l'échelle de couleurs varie de 0,01 à 1,5 mmol/L d'oxygène soit de 0,16 à 24 mg/L d' O_2 .

D'après les données du modèle, le panache d'oxygène est limité aux abords de l'ouvrage P2. On note cependant des concentrations en oxygène supérieures à 1 mg/L dans l'ouvrage P2 entre septembre et octobre 2014 (pendant environ 50 jours), avec un maximum de 7 mg/L au jour 252 (cf. Figure 4-24). Ces fortes concentrations en oxygène n'ont pas été observées sur le terrain, et comme on l'a signalé au paragraphe 4.5.6, entraînent une anomalie des concentrations simulées en BTEX.

Il apparaît qu'au terme de la phase de traitement, la zone de biodégradation dynamisée se situe aux abords immédiats de la barrière perméable. Les concentrations en oxygène disponibles pour la biodégradation sont nettement inférieures aux concentrations injectées. Par conséquent, l'oxygène est consommé dans les premiers mètres suivant le point d'injection.

4.5.9 Modèle de transport réactif 3-D

Afin de tester l'influence de la barrière et des pompes sur les flux de contaminants verticaux, un modèle 3-D du bio-traitement a été mis en œuvre. La construction du modèle et les résultats de simulation sont présentés dans ce chapitre.

4.5.9.1 Construction du modèle

Le modèle 3-D est construit de façon identique au modèle de traitement 2-D calibré. Seule la discrétisation spatiale verticale a été modifiée. Le modèle est composé de 5 milieux. La barrière perméable et les puits d'injection situés dans la barrière sont localisés dans le milieu 0. Les puits de pompage et d'injection situés en aval de la barrière sont localisés dans les milieux 2 et 3. Un schéma représentant une coupe verticale du modèle perpendiculaire à la barrière est présenté Figure 4-25.

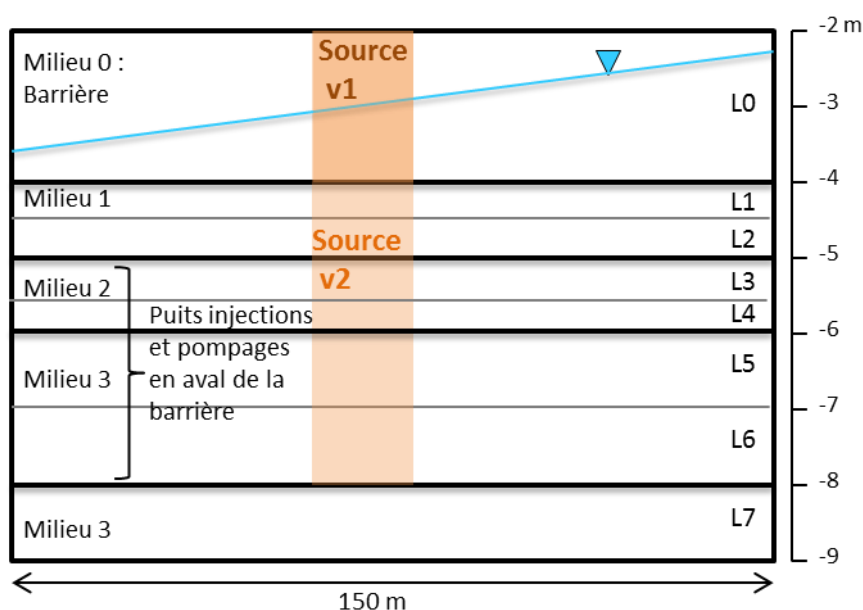


Figure 4-25 : Schéma en coupe verticale représentant la discrétisation verticale appliquée sur le modèle 3-D et les différentes positions de la zone source testées.

4.5.9.2 Hypothèses de fonctionnement testées

Le modèle 3-D a été établi afin de tester, (1) le rôle d'écran de la barrière et la pertinence des zones sources imposées à l'aval de la barrière dans le modèle 2-D, ainsi que (2) l'hétérogénéité verticale de

la conductivité hydraulique, avec notamment la présence d'une zone de plus forte perméabilité entre 4 et 6 m de profondeur, caractérisée par des passes sableuses.

Les différents scénarios simulés pour tester ces hypothèses de fonctionnements et apprécier leurs impacts sur le bio-traitement sont les suivants :

- Le cas de référence : conductivité hydraulique homogène sur la verticale, géométrie de la zone source identique au modèle calibré 2-D (zones à l'aval de la barrière) et position de la source dans les milieux 0 à 4 ;
- Scénario 1 : présence de la zone source dans les milieux 0 à 4 uniquement en amont de la barrière, et conductivité hydraulique identique au cas de référence ;
- Scénario 2 : présence de la zone source dans les milieux 0 à 4 uniquement en amont de la barrière, et conductivité hydraulique plus forte ($K = 5.10^{-4}$ m/s) dans les milieux 1 et 2.

Un résumé des scénarios testés est présenté Tableau 4-15.

| | K homogène sur la verticale | K plus fort milieu 1 et 2 | Source aval barrière | Source amont barrière |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Cas de référence | ✓ | | ✓ | ✓ |
| Scénario 1 | ✓ | | | ✓ |
| Scénario 2 | | ✓ | | ✓ |

Tableau 4-15 : Scénarios simulés pour tester différentes hypothèses de fonctionnement à partir du modèle 3-D.

4.5.9.3 Résultats

Les résultats de modélisation des scénarios testés avec le modèle du bio-traitement en 3-D sont présentés Figure 4-26 pour le benzène et le toluène.

Le cas de référence, construit à l'identique du modèle 2-D, donne des résultats quasi-équivalents pour les concentrations en BTEX. Dans le cas de référence, il apparait que la zone amendée en oxygène se situe au niveau des milieux 0 et 1. On note l'absence d'oxygène dans les couches inférieures (résultats non présentés). Par ailleurs, les concentrations moyennes en toluène sur la colonne d'eau simulées avant le jour 250 sont sous-estimées, puis surestimées au-delà de 250 jours.

Il apparait qu'en absence de zone source en aval de la barrière hydraulique, il est impossible de simuler les concentrations observées dans l'ouvrage P2. Cela confirme l'hypothèse de la présence d'une zone source en aval de la barrière, même en présence de couche plus perméable entre 4 et 6 m de profondeur. Sur le scénario 2, on remarque que la présence d'une zone de conductivités hydrauliques plus forte dans les milieux 1 et 2 entraîne une migration du panache en profondeur (milieu 3 et 4). Sans avoir les moyens de vérifier ces résultats, l'hypothèse d'un horizon plus perméable et la migration du panache de BTEX en profondeur est tout à fait plausible sur ce site.

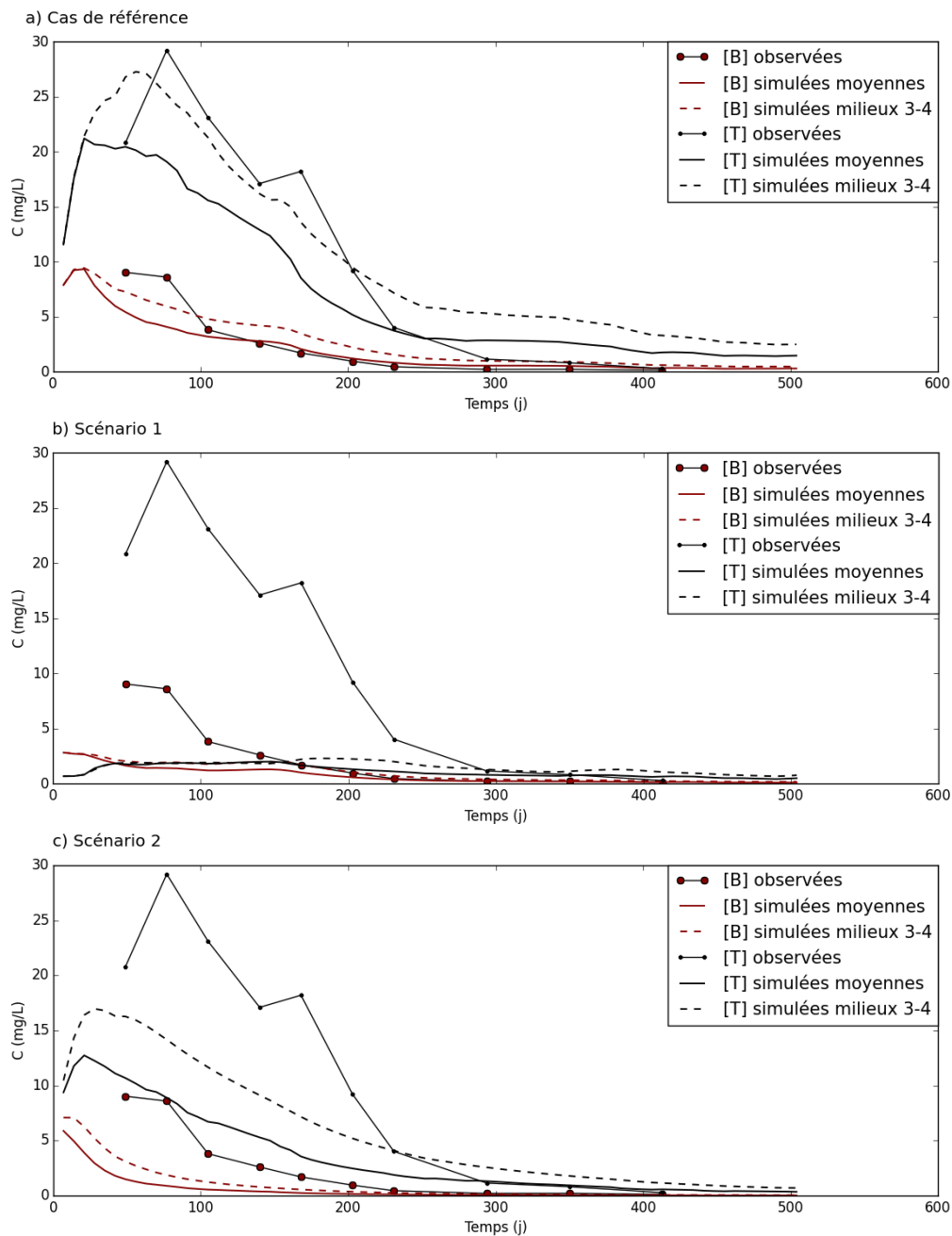


Figure 4-26 : Résultats de modélisation des différents scénarios de positionnement de la source et d'hétérogénéité du champ de conductivités hydrauliques sur la verticale testés avec le modèle 3-D.

4.6 Conclusion

Dans le cadre de ce travail, un modèle de transport réactif a été développé et calibré de façon à reproduire la contamination des eaux souterraine par des BTEX d'un site, avant la mise en œuvre d'un procédé de traitement. Par la suite, ce modèle a été modifié et la calibration affinée afin de simuler les effets du bio-traitement mis en œuvre. La construction et la calibration de ces modèles ont été réalisées suivant une méthodologie présentée dans les deux premières parties de ce chapitre.

L'application de cette méthodologie sur le modèle avant la phase de traitement met en évidence que de nombreuses simplifications du modèle conceptuel ont été nécessaires lors de la construction du

modèle numérique en raison du manque de données de conditionnement et/ou des incertitudes sur les erreurs encapsulées dans ces données. Suite aux résultats obtenus, la réalisation de mesures de charges hydrauliques avec une périodicité adaptée aux variations du niveau de nappe et des mesures directes de l'infiltration constitue une piste d'amélioration conséquente pour permettre l'élaboration d'un modèle d'écoulement en condition transitoire et améliorer la structure du modèle. L'autre élément structurel important apparu dans nos travaux est relatif à l'hétérogénéité de la distribution de la phase organique dans les sols. Le découpage de la zone source en quatre sous zones, est apparu insuffisant pour simuler correctement les concentrations observées pour les quatre composés étudiés en aval direct de la zone source. Il apparaît que, comme pour les propriétés de l'aquifère, l'estimation de la variabilité spatiale de la distribution des contaminants reste un défi important pour la modélisation d'une contamination par des hydrocarbures pétroliers dans les eaux souterraines.

L'utilisation des points pilotes et le découpage de la source en plusieurs zones, comme schéma de paramétrisation, ont introduit un grand nombre de paramètres dans le modèle. La méthodologie de calibration du modèle employée repose sur la résolution du problème inverse par l'algorithme de Gauss-Marquardt-Levenberg (GMLA) fourni dans les logiciels PEST et PEST++. Afin de stabiliser le processus d'inversion, et notamment réduire les problèmes de non-unicité de la solution, une régularisation de Tikhonov et une régularisation par décomposition en valeur singulière (TSVD) ont été imposées au vecteur de paramètres. Ces méthodes et notamment la régularisation de Tikhonov se sont avérées pertinentes, car elles permettent de calibrer le modèle tout en garantissant l'estimation d'un jeu de paramètres vraisemblables. Doherty and Hunt (2010) et Hunt et al. (2007) proposent l'utilisation de « super paramètres » (méthode hybride) pour améliorer la représentation de l'hétérogénéité physique du milieu poreux, tout en limitant la complexité du modèle et en réduisant les temps de calcul inhérent à la résolution du problème inverse. De nombreuses études de modélisation hydrogéologique appliquent cette méthodologie (Glenz, 2013; Keating et al., 2010; Tonkin and Doherty, 2005; White et al., 2014; Yoon et al., 2013). Cependant, dans notre étude l'utilisation de cette méthode n'a pas permis d'obtenir de résultats de calibration satisfaisants. Nous supposons que cela est dû à la forte non-linéarité des modèles de transport réactif. D'ailleurs, nous remarquons que Carniato et al. (2015) qui utilisent PEST pour la calibration d'un modèle de transport réactif de composés organochlorés hautement paramétré (plus de 240 paramètres) n'ont pas appliqué la méthode hybride pour la résolution du problème inverse.

Une transformation de la fonction objectif, exprimée ici comme une fonction pondérée au sens des moindres carrés, a été adoptée afin de rendre « visible » les observations de mesures de concentrations en contaminants dont les valeurs varient d'un facteur 10^4 dans notre étude. Une transformation racine carrée a permis d'obtenir les meilleurs résultats de calibration. La transformation logarithmique des données, proposée par Doherty and Hunt (2010), ne permet pas de simuler correctement les plus fortes concentrations et donc une bonne définition du terme source.

La quantité de contaminants en zone source est une donnée essentielle (mais souvent inconnue) pour estimer les temps de traitement. Comme le précisent Cardiff et al. (2010), il est difficile d'estimer les paramètres du terme source (quantité de contaminants et cinétique de dissolution) lorsqu'il n'y pas de variation claire du flux de contaminants émis dans la nappe. Les faibles évolutions des concentrations en contaminants, ajoutées aux variations saisonnières, ne permettent pas de contraindre suffisamment le modèle pour l'estimation de ces paramètres.

Le modèle construit et calibré avant la phase de traitement doit dans la démarche proposée constituer un outil d'aide à la décision, pour choisir la technique de bio-remédiation et optimiser son dimensionnement. Face aux résultats obtenus, il semble indispensable de prendre en compte les faiblesses du modèle, notamment comme outil prédictif pour l'estimation du temps de traitement. Pendant la phase de traitement, la dynamique du système entraîne une diminution des concentrations (comme en P2 et Pz29) qui permet une meilleure définition du terme source. Par conséquent, l'estimation de la durée du traitement pour atteindre les objectifs de réhabilitation pourra être affinée petit à petit avec l'acquisition de nouvelles données.

Par ailleurs, sur ce site le traitement a conduit à d'importantes modifications des concentrations après sa mise en place. Ce phénomène, assez courant, peut conduire à une durée plus longue d'observation pour une prédiction des temps de traitement : le temps que le système revienne à un comportement de type « historique »

En conclusion, la « qualité » des résultats du modèle dépendra de la phase du projet pour laquelle le modèle sera utilisé, mais aussi de la qualité, de la nature et de la densité des données issues du terrain (ou du monitoring de la dépollution). Plus la modélisation sera menée dans une phase « aval » du projet de bio-traitement *in situ* plus la confiance que l'on accordera aux informations qu'elle fournit devrait généralement être élevée.

Chapitre 5 Incertitudes paramétriques et incertitudes prédictives

5.1 Introduction

Lorsque la modélisation est utilisée dans un cadre décisionnel, la notion d'incertitude sous-entend l'évaluation d'un niveau de confiance accordé aux réponses apportées par le modèle, réponses qui peuvent prendre la forme de prédictions. Dans notre cas d'étude, le résultat considéré correspond à une description probabiliste de la confiance accordée aux résultats prédictifs proposés par le modèle concernant l'efficacité du bio-traitement.

Cependant, de nombreux challenges doivent être relevés lorsque l'on souhaite utiliser un modèle de transport réactif pour réaliser des prédictions. Ainsi, lors de la recherche du modèle optimal, le nombre limité de données de terrain disponibles, et les temps de calcul importants nécessaires aux modèles réactifs, obligent à formuler de nombreuses hypothèses simplificatrices. Par conséquent, même calibrée, la réponse d'un modèle comporte de nombreuses incertitudes. Nous avons tenté de caractériser l'hétérogénéité du milieu poreux par l'approche des points pilotes, et de découper la zone source en quatre parties afin de réduire les incertitudes structurelles du modèle. Par conséquent, sur la base d'un modèle calibré supposé optimal (et malgré les problèmes structurels mis en évidence), nous allons étudier dans ce chapitre les incertitudes paramétriques des modèles développés afin de quantifier les incertitudes sur les prédictions réalisées à partir de ces mêmes modèles.

5.1.1 Approche adoptée

La méthode de Monte Carlo (cf. chapitre 2), qui permet de générer un grand nombre de sets de paramètres sur l'hypothèse de leurs distributions *a priori* est largement utilisée pour l'analyse de sensibilité et d'incertitude en modélisation (Hosseini et al., 2011; Leavitt et al., 2011; Refsgaard et al., 2012; Yong Yin et al., 2015). Pour l'analyse des incertitudes prédictives, les jeux de paramètres générés doivent être conditionnés de manière à ce que les résultats du modèle soient en adéquation avec les données observées. La génération et le conditionnement d'un nombre suffisant de jeux de paramètres, très coûteux en temps, limite l'application de la méthode dans le cas d'un modèle de transport réactif (Refsgaard et al., 2012). Pour les mêmes raisons, l'application de l'inférence Bayésienne (cf. chapitre 2), qui permet d'échantillonner la distribution des paramètres *a posteriori* suivant une hypothèse faite sur la distribution des résidus, est encore limitée dans le cas des modèles de transport réactif. Pourtant, son application en modélisation environnementale, et notamment en hydrologie, s'est développée ces dernières années pour estimer les incertitudes paramétriques et les incertitudes prédictives, compte tenu de la robustesse de la méthode (Vrugt et al., 2008). Récemment, plusieurs études de quantification des incertitudes paramétriques de modèle de transport réactif ont été implémentées suivant une inférence bayésienne, à l'échelle de la colonne (Carniato et al., 2014; Shi et al., 2014) et sur des cas synthétiques (Liang et al., 2015; Zhang et al., 2013). Cependant, son application à l'échelle du site réel se résume principalement à des études de modélisation hydrogéologique (Keating et al., 2010). Dans l'objectif de quantifier les incertitudes tout en limitant les temps de calcul, Tonkin and Doherty (2009) ont développé une méthode qui s'inspire de l'approche de Monte Carlo et de l'approche Bayésienne, en permettant de générer un grand nombre de jeux de paramètres, tout en respectant deux contraintes, à savoir :

- Que le modèle « reste calibré ».
- Et que les paramètres conservent leur crédibilité.

Les jeux de paramètres générés par cette méthode, appelée Null Space Monte Carlo (NSMC), sont ensuite utilisés pour quantifier les incertitudes prédictives. Dans un cadre mathématique, la méthode n'est pas à proprement parler Bayésienne (Doherty, 2010a). Cependant, son implémentation est possible pour des modèles non linéaires, qui comportent un grand nombre de paramètres, et dont les temps de calculs sont longs. Par ailleurs, sur une étude de modélisation hydrogéologique menée sur site réel Keating et al. (2010) ont montré que les résultats d'une telle analyse ne sont pas significativement différents des résultats d'une analyse bayésienne, et qu'ils peuvent être acquis avec moins de difficultés numériques. Toutefois, Yoon et al. (2013) comparent la technique du NSMC aux résultats de calibration obtenus à partir de multiples jeux de paramètres initiaux (Multiple Starting Point (MSP)) pour la quantification des incertitudes d'un modèle d'écoulement et de transport. Ils concluent que la méthode NSMC, appliquée à des modèles non linéaire, peut sous-estimer les incertitudes prédictives. Par conséquent, pour quantifier les incertitudes paramétriques et les incertitudes prédictives sur les modèles développés dans cette étude, nous emploierons cette méthode et nous comparerons les résultats obtenus avec une méthode d'analyse des incertitudes qui fait l'hypothèse de la linéarité du modèle afin d'apprécier la robustesse de la méthode NSMC.

5.1.2 Contexte et cadre d'utilisation

Dans ce chapitre, nous présentons l'application de la méthode NSMC à l'analyse des incertitudes paramétriques du modèle du site développé avant la phase de traitement (appelé modèle historique). Le processus de calibration a été présenté au chapitre 4.

Par la suite (au paragraphe 5.4.2 , nous avons implémenté deux scénarios de traitement plausibles sur la base du modèle historique, afin d'analyser l'impact des incertitudes paramétriques sur des prédictions d'intérêts du traitement. La diminution de la masse de contaminants en zone source et les concentrations en contaminants dans le panache constituent les deux quantités prédictives étudiées.

La comparaison de différents scénarios ou dispositifs (design d'une expérience, d'un procédé de traitement, d'un réseau de surveillance...) sur la réduction des incertitudes prédictives du comportement futur du système étudié, peut apporter une aide à la décision dans le contexte de modélisation environnementale (Baú and Mayer, 2007). Dans ce contexte, Wallis et al. (2014) ont étudié les incertitudes sur la dilution d'un soluté dans les eaux souterraines en fonction du type de soluté employé, de la zone, et de la concentration d'injection. Ils définissent ainsi le traceur et la configuration d'injection optimale pour diminuer le phénomène de dilution, et permettre ainsi de tirer bénéfice du test de traçage envisagé. De la même manière, (Michael N. Fienen et al., 2010) définissent le réseau de piézomètres de surveillance qui permettra de réduire les incertitudes sur les flux d'eau et les rabattements provoqués par l'exploitation d'un nouveau puits. Dans notre contexte, cet exercice a pour objectif d'étudier l'impact des différents scénarios de traitement implémentés sur les prédictions d'intérêt. Ainsi, sur la base de ces résultats, il est possible de discriminer le scénario qui permettra d'assurer l'efficacité du traitement avec un minimum d'incertitude.

5.2 Démarche d'évaluation des incertitudes

Dans cette partie, nous présentons la méthodologie employée pour mettre en œuvre la méthode NSMC sur les modèles développés dans ce travail de thèse. De plus amples détails sur l'ensemble des variantes de cette méthode d'analyse des incertitudes sont disponibles dans les travaux de (Doherty, 2010a; Tonkin and Doherty, 2009).

5.2.1 Génération aléatoire de sets de paramètres et projection sur l'espace nul

La première étape nécessaire à l'implémentation de la méthode NSMC consiste à calibrer le modèle, afin de générer un set de paramètres calibrés, appelé \bar{p}^* .

Ensuite, un ensemble de sets de paramètres sont générés aléatoirement³⁶ suivant une distribution normale, dont la moyenne correspond à la valeur des paramètres calibrés, et l'écart-type est donné par la matrice de covariance *a priori* des paramètres $C(\bar{p})$. Comme évoqué au chapitre 4, cette matrice diagonale est constituée de la variance des paramètres, calculée à partir des bornes inférieures et supérieures des paramètres, en supposant que la distribution de ces paramètres suit une loi log-normale. En outre, afin que les paramètres conservent leurs vraisemblances d'un point de vue géologique, l'exploration de la variabilité des paramètres a été contrainte par les bornes inférieures et supérieures des paramètres établis, pour chaque paramètre, sur la base de connaissances d'experts et de données bibliographiques.

Pour finir, une procédure est mise en œuvre afin que les sets de paramètres générés aléatoirement satisfassent les contraintes de calibration³⁷. La première étape de ce processus consiste à subdiviser l'espace des paramètres en espace de solution et en espace nul. L'espace de solution comprendra les combinaisons linéaires de paramètres qui sont informées par les données de conditionnement du problème inverse, et les combinaisons de paramètres insensibles aux données de conditionnement seront contenues dans l'espace nul. A ces fins, la matrice Jacobienne du modèle, calculée à partir des paramètres calibrés, est décomposée en valeur singulière suivant une procédure légèrement différente que de celle décrite au chapitre 4 (car dans notre cas d'étude, la matrice Jacobienne n'est pas une matrice carrée) :

$$J = U\Sigma V^t \quad (5.1)$$

où J est la matrice Jacobienne ($m \times n$), U et V sont des matrices orthogonales, respectivement de dimension ($m \times m$) et ($n \times n$), et Σ est une matrice diagonale contenant les valeurs singulières de J . A cette étape, il est nécessaire de déterminer la dimension de l'espace de solution et de l'espace nul, afin de décomposer la matrice en deux sous-matrices telles que $V^t = V_1^t V_2^t$. Dans ce cas, la matrice $V_1 V_1^t$ (qui est une matrice carrée ($n \times n$), où n est le nombre de paramètres du modèle), est la matrice de résolution R , qui spécifie les relations entre les paramètres estimés \bar{p} , et les paramètres observés \bar{P}_{obs} . Par ailleurs, $V_2 V_2^t$ est la matrice carrée ($n \times n$), contenant les vecteurs orthogonaux couvrant l'espace nul de l'espace des paramètres.

Le set de paramètres calibrés \bar{p}^* est ensuite soustrait des sets de paramètres stochastiques $\overline{p_i^{rand}}$ afin d'obtenir $(\overline{p_i^{rand}} - \bar{p}^*)$. La différence entre les vecteurs de paramètres est projetée sur l'espace nul, afin de supprimer les composantes qui se situent dans l'espace de solution (Doherty, 2014a; Tonkin and Doherty, 2009) :

$$(\overline{p_i^{rand}} - \bar{p}^*)' = V_2 V_2^t (\overline{p_i^{rand}} - \bar{p}^*) \quad (5.2)$$

³⁶ En utilisant l'utilitaire PEST RANDPAR.

³⁷ En utilisant l'utilitaire PEST PNULPAR.

avec $i \in [1, \dots, N_{st}]$ et N_{st} le nombre de sets de paramètres stochastiques générés. $(\overline{p_i^{rand}} - \overline{p^*})'$ représente la projection sur l'espace nul de la différence entre les vecteurs de paramètres.

Pour finir, la différence entre les vecteurs de paramètres projetés sur l'espace nul est ajoutée au set de paramètres calibrés $\overline{p^*}$. On obtient ainsi N_{st} sets de paramètres, notés $\overline{P_i^{ns}}$, qui contiennent les combinaisons de paramètres situées dans l'espace nul provenant des sets de paramètres stochastiques et les combinaisons de paramètres situées dans l'espace de solution provenant du set de paramètres calibrés. Dans le cas d'un modèle linéaire, alors les sets de paramètres P_i^{ns} produits par la méthode NSMC permettraient de calibrer le modèle au même niveau de précision que le modèle calibré avec le set de paramètres $\overline{p^*}$. Cependant, comme les modèles mis en œuvre dans notre étude sont non linéaires, alors les sets de paramètres $\overline{P_i^{ns}}$ doivent être réajustés pour satisfaire les contraintes de calibration.

Herckenrath et al. (2011) ont étudié l'impact du seuil de troncature employé sur les résultats de la méthode NSMC. Ce dernier permet de déterminer la dimension de l'espace de solution et de l'espace nul lors de la décomposition de la matrice Jacobienne. L'emploi d'un espace de solution large se traduit par la production de sets de paramètres $\overline{P_i^{ns}}$ similaires au set de paramètres $\overline{p^*}$ et qui par conséquent nécessitent très peu d'effort de calcul dans l'étape de re-calibration. Cependant, les travaux menés dans cette étude montrent que l'emploi d'un espace de solutions trop large compromet la capacité de la méthode NSMC à englober la distribution des incertitudes paramétriques du modèle développé. Par conséquent, la dimension de l'espace de solution employé dans notre étude est fixée suivant la méthodologie proposée par Doherty and Hunt (2009)³⁸. Selon ce procédé, lorsque l'inclusion d'un vecteur propre dans l'espace de solution a pour effet d'augmenter, plutôt que de diminuer, la variance de l'erreur *a posteriori* alors ce vecteur propre est affecté à l'espace nul des paramètres.

Il semble important de souligner, que même si le procédé de subdivision de l'espace des paramètres en espace de solution et en espace nul se base sur l'hypothèse d'une linéarité du modèle, la méthodologie employée pour générer les sets de paramètres n'impose pas de contraintes sur la variabilité des paramètres, et ne présume pas une linéarité du modèle (Keating et al., 2010).

5.2.2 Re-calibration des sets de paramètres

Chaque nouveau jeu de paramètres générés par la méthode NSMC $\overline{P_i^{ns}}$ doit être re-calibré de sorte que la fonction objectif soit inférieure à la valeur spécifiée (en accord avec les incertitudes provenant d'une part des erreurs de mesures des données d'observation et d'autre part des erreurs structurelles du modèle). Malgré le fait que les incertitudes imputables aux erreurs structurelles ne sont pas quantifiables, dans notre approche, la valeur cible de la fonction objectif peut être définie comme la valeur de la fonction objectif obtenue à la fin du processus de calibration. Afin de déterminer, une valeur cible de la fonction objectif appropriée durant le processus de re-calibration des sets de paramètres P_i^{ns} , une formule proposée par Christensen and Cooley (1999) permettant d'imposer une contrainte sur la variabilité prédictive post-calibration a été utilisée :

³⁸ En utilisant l'utilitaire PEST SUPCALC.

$$\Phi'_0 = \Phi'_{min} \left[\frac{t_{\alpha/2}^2(m - n')}{(m - n')} + 1 \right] \quad (5.3)$$

où Φ'_{min} est la valeur de la fonction objectif atteinte lors du processus de calibration, Φ'_0 est la valeur cible de la fonction objectif utilisée comme contrainte de calibration lors du processus de re-calibration mis en œuvre dans le cadre de la méthode NSMC, m est le nombre d'observations du modèle, et le nombre de paramètres n' est fixé au nombre de dimensions de l'espace de solution, t représente la loi de distribution de Student et α représente le degrés de confiance. Dans notre étude, nous fixons le degré de confiance α à 0,0005, ce qui représente un niveau de confiance de 99,9 %. Le degré de liberté de la loi de Student est dans ce cas égal à $m - n'$.

Dans le cas où un set de paramètres permet la calibration du modèle, suivant le critère établi ci-dessus, alors le set de paramètres est conservé sans modification, sinon, une re-calibration du modèle est entamée. Les exigences de calcul de ces ajustements sont relativement faibles, et comme l'ont démontré Tonkin and Doherty (2009), une ou deux itérations de calibration sont suffisantes pour satisfaire les contraintes de calibration du modèle. Par ailleurs, afin de réduire les temps de calcul, il est possible d'utiliser la méthode TSVD (basée sur l'utilisation des « supers paramètres »), puisque seules les combinaisons de paramètres situées dans l'espace de solution nécessitent d'être réajustées (cf. chapitre 4).

5.2.3 Evaluation des incertitudes prédictives

Pour quantifier les incertitudes prédictives, la propagation des incertitudes paramétriques sur les prédictions d'intérêt (diminution de la masse et du flux massique de contaminants) est étudiée. Pour ce faire, les N_{st} sets de paramètres qui satisfont les critères de calibration du modèle sont utilisés pour explorer la variabilité des prédictions d'intérêt. Pour finir, une étude statistique des prédictions peut être mise en œuvre.

5.3 Analyse des incertitudes paramétriques du modèle avant la phase de traitement

5.3.1 Implémentation de la méthode NSMC

La quantification des incertitudes paramétriques a été réalisée à partir de la méthode NSMC sur le modèle mis en œuvre avant la phase de traitement (modèle historique) présenté au chapitre 4.

Un ensemble de 1 000 sets de paramètres a été généré aléatoirement. Comme mentionné précédemment, il est assumé que les sets de paramètres générés suivent une distribution normale centrée sur la solution de calibration. Les 56 paramètres impliqués (cf. chapitre 4) sont supposés être non corrélés entre eux, et un écart type égal à un quart de la gamme entre les limites supérieures et inférieures a été considéré pour évaluer leurs incertitudes *a priori*.

La différence entre les sets de paramètres générés et le set de paramètres identifiés lors de la résolution du problème inverse a été projeté sur l'espace nul. La dimension de l'espace de solution indiquée en suivant la méthodologie proposée par Doherty and Hunt (2009) est dans notre cas de 31. Dans ce cas, l'espace nul a une dimension de 25. Après avoir effectué le remplacement de la composante de l'espace de solution des sets de paramètres stochastiques par les valeurs calibrées, une itération de re-calibration a été entreprise pour chaque set.

La valeur cible de la fonction objectif Φ'_0 qui fixe le seuil pour lequel un set de paramètres est considéré comme calibré a été calculée à partir de l'équation (5.3). Le nombre d'observations m est de 65, n' est fixé à 31 (dimensions de l'espace de solution), la valeur cible de la fonction objectif Φ'_{min} est de $3,7 \cdot 10^{-2}$ (valeur de la fonction objectif obtenue à l'issue du processus de calibration). Dans cette configuration, la valeur de Φ'_0 est d'environ 1,4 fois la valeur de Φ'_{min} soit $5,1 \cdot 10^{-2}$ dans le cas présent.

La re-calibration des sets de paramètres a été réalisée sur le supercalculateur Pawsey, dont un accès nous a été fourni par le centre de recherche Australien CSIRO. A cause d'un problème de compatibilité des fichiers, la méthode SVD n'a pas été utilisée pour l'étape de re-calibration. Par conséquent, l'itération de re-calibration des sets de paramètres a été effectuée suivant la méthode de Gauss-Marquart-Levenberg employée pour la calibration du modèle historique (la régularisation de Tikhonov a été supprimée).

5.3.2 Valeurs de la fonction objectif

Afin d'indiquer dans quelle mesure les sets de paramètres stochastiques générés par la méthode NSMC doivent satisfaire les contraintes de calibration, la valeur de la fonction objectif du modèle est présentée (Figure 5-1 a) pour chacun des sets avant la procédure de re-calibration. On remarque que 21,2 % des sets de paramètres générés permettent de calibrer le modèle, la valeur de la fonction objectif atteignant la valeur maximale de 1,7.

Après une itération de calibration, 86,7 % des sets de paramètres satisfont les contraintes de calibration. La répartition de la valeur de la fonction objectif est présentée Figure 5-1 b), la valeur maximale atteinte est à présent de 0,36. Sur les 1 000 sets de paramètres générés, 867 sets de paramètres ont été conservés pour l'analyse des incertitudes.

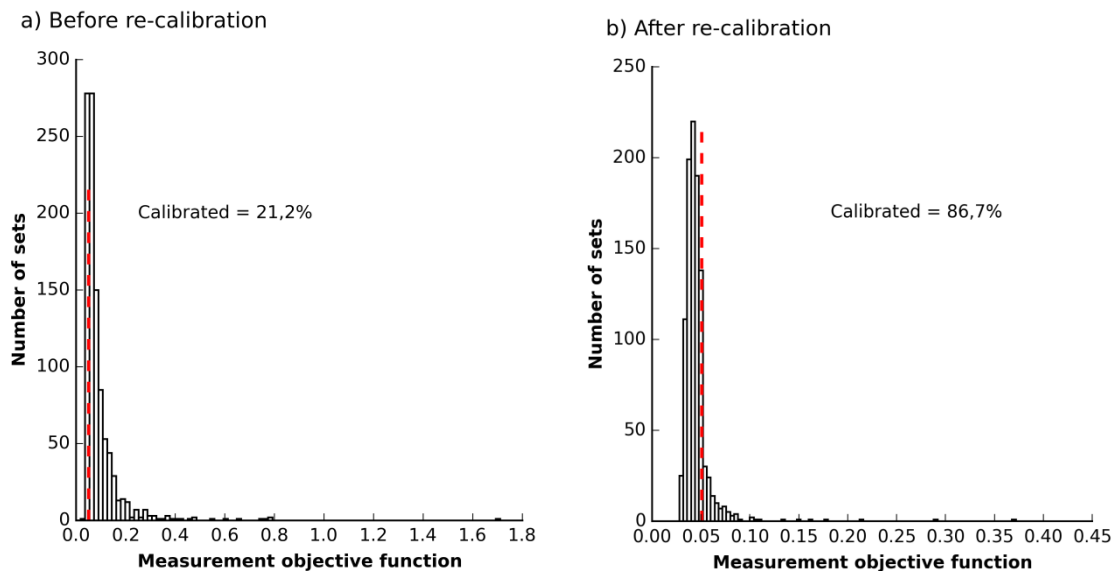


Figure 5-1 : Valeur de la fonction objectif du modèle pour les sets de paramètres générés par la méthode NSMC avant (a) et après (b) la procédure de re-calibration, la ligne en pointillés rouges représente le critère de calibration $\Phi'_0 = 0,051$ (NB : l'axe des x est différents sur les deux figures).

5.3.3 Distribution des paramètres

Une étude de la distribution *a posteriori* des paramètres obtenus par la méthode NSMC est réalisée en étudiant la fréquence relative mise à l'échelle (i.e., fréquence relative divisée par la largeur de la

classe) du logarithme de la valeur des paramètres. A des fins de comparaison, nous avons également étudié la distribution *a posteriori* des paramètres, estimée à partir de la matrice de covariance des paramètres calculée après le processus de calibration (cf. chapitre 4), appelée méthode PEST par la suite dans ce document). Pour rappel, ce calcul est réalisé avec l'hypothèse que l'action du modèle sur les paramètres suit une relation linéaire, et que la distribution *a priori* des paramètres et des erreurs de mesures suivent une loi normale.

5.3.3.1 Paramètres de l'écoulement et du transport

La distribution *a posteriori* du log de la conductivité hydraulique aux points pilotes situés dans le modèle au droit des ouvrages P1, P2, Pz4 et Pz11 est présentée Figure 5-2. Pour les points pilotes P1 et P2, les deux méthodes donnent une gamme *a posteriori* qui est plus étroite que sa gamme *a priori* (la gamme de l'axe des x reflète les bornes des paramètres *a priori* renseignées par le modélisateur). Cela met en évidence que ces paramètres sont bien contraints lors du processus de calibration.

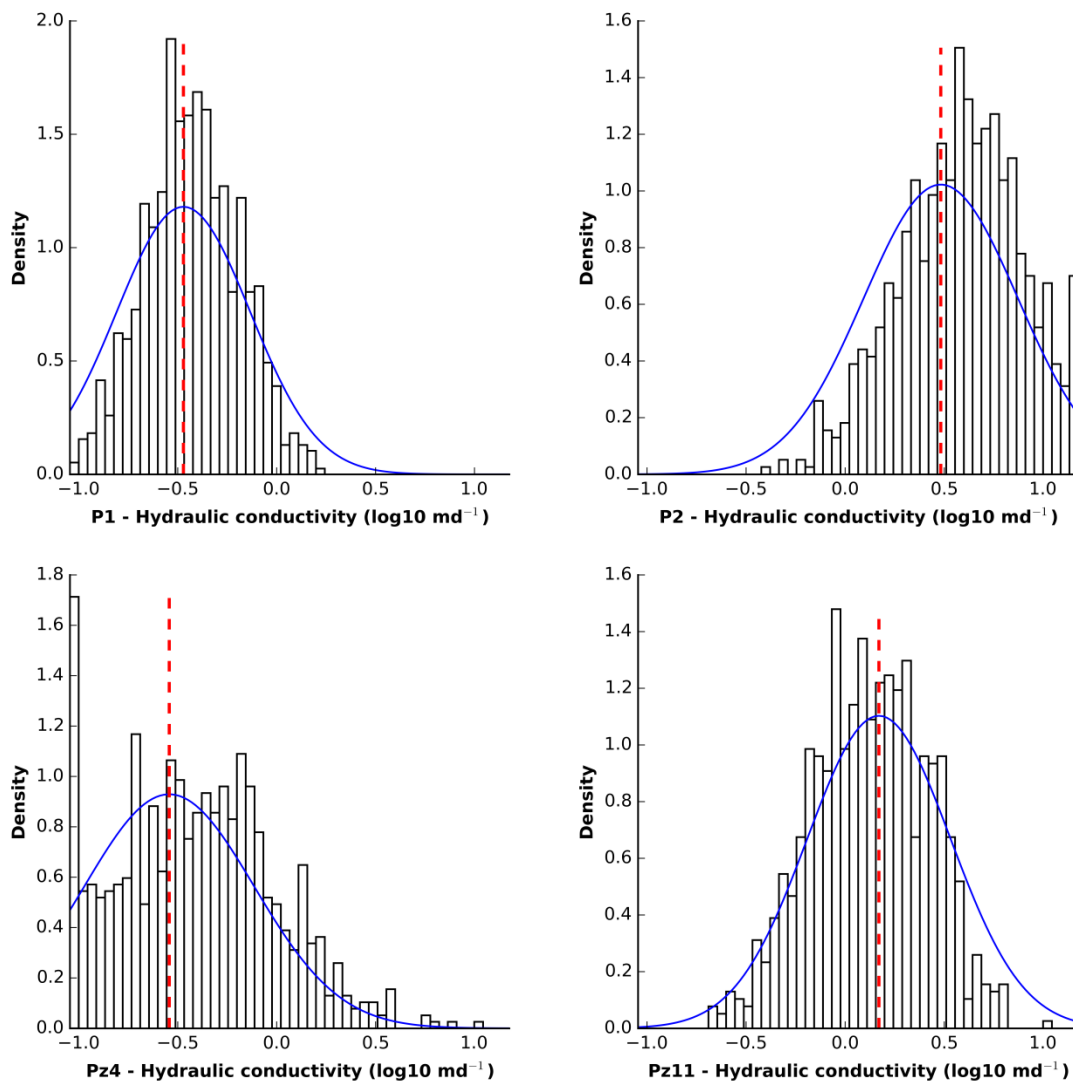


Figure 5-2 : Distribution *a posteriori* du logarithme de la conductivité hydraulique aux points pilotes situés au droit des ouvrages P1, P2, Pz4 et Pz11, obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes *a priori*.

En revanche, pour le point pilote Pz4 (situé en amont du panache de contaminants), la distribution *a posteriori* est du même ordre de grandeur que la distribution *a posteriori*. Comme déjà évoqués, ces résultats confirment le fait que les données de concentration en contaminants contiennent des informations permettant une meilleure définition du champ de conductivité hydraulique. Pour les points pilotes P1 et Pz11, les caractères des deux distributions *a posteriori* sont similaires, et la solution de calibration est proche de la solution médiane des distributions *a posteriori*.

Cependant, pour le point pilote P2, la valeur médiane de la distribution *a posteriori* obtenue par la méthode NSMC est supérieure à la valeur estimée lors de la calibration du modèle. On peut donc penser que la valeur obtenue lors du processus de calibration n'est pas la plus probable. Par ailleurs, pour les points pilotes P2 et Pz4, la distribution obtenue par la méthode NSMC est respectivement fortement liée aux bornes supérieure et inférieure du paramètre. Des résultats similaires sont enregistrés pour la distribution des paramètres de transport, à savoir la porosité et les dispersivités longitudinale et transversale, où respectivement 40, 60 et 76 % des paramètres estimés par la méthode NSMC sont liés à la valeur de la borne supérieure.

5.3.3.2 Paramètres du terme source & biodégradation

Comme on le remarque sur la Figure 5-3, les incertitudes sur la cinétique de biodégradation du benzène en conditions sulfato-réductrices sont supérieures à celles du toluène (également vrai pour l'éthylbenzène et les xylènes). La distribution *a posteriori* obtenue par la méthode NSMC est plus étroite que celle obtenue avec PEST, notamment pour le toluène. La valeur médiane pour la cinétique de biodégradation du benzène obtenue avec la méthode NSMC est de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ j}^{-1}$, alors que la valeur estimée par calibration est de $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ j}^{-1}$ (soit légèrement surestimée). En revanche, les valeurs médianes pour les TEX sont équivalentes aux solutions calibrées. Par ailleurs, on remarque que les cinétiques de biodégradation des TEX sont bien contraintes par le modèle.

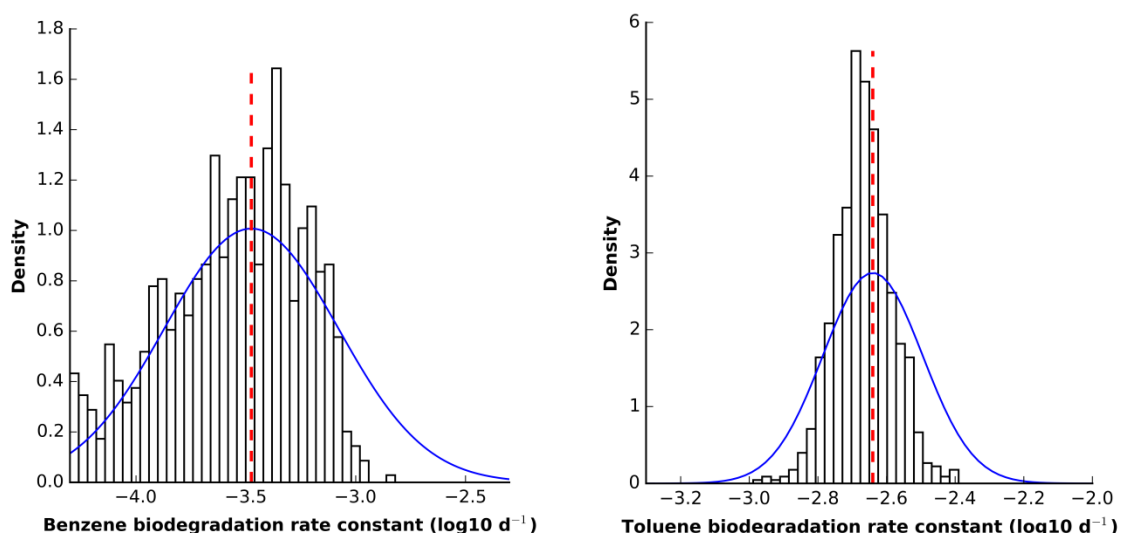


Figure 5-3 : Distribution *a posteriori* du logarithme de la cinétique de biodégradation en conditions sulfato-réductrices pour le benzène et le toluène obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes *a priori*.

La distribution *a posteriori* du logarithme de la cinétique de dissolution des BTEX est présentée Figure 5-4 a). On remarque qu'environ 50 % des paramètres cinétiques estimés par la méthode NSMC sont liés à la valeur de la borne inférieure (soit $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ j}^{-1}$). Par ailleurs, la distribution *a posteriori* obtenue

avec les deux méthodes est largement inférieure à l'incertitude *a priori* renseignée pour ce paramètre.

On avait noté lors de la calibration du modèle (cf. chapitre 4) une forte corrélation entre la cinétique de dissolution et les concentrations en xylènes dans les zones sources s1 et s3. Malgré tout, l'incertitude *a posteriori* pour ces trois paramètres (cf. Figure 5-5) est fortement réduite. Au vu de ces résultats, il apparaît que, même si la définition de ces paramètres n'est pas possible de manière unique (compte tenu de la forte corrélation), les données de conditionnement contraignent ces paramètres.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la corrélation entre ces paramètres est confirmée par les résultats obtenus par la méthode NSMC, comme en témoigne le graphique présenté Figure 5-4 b).

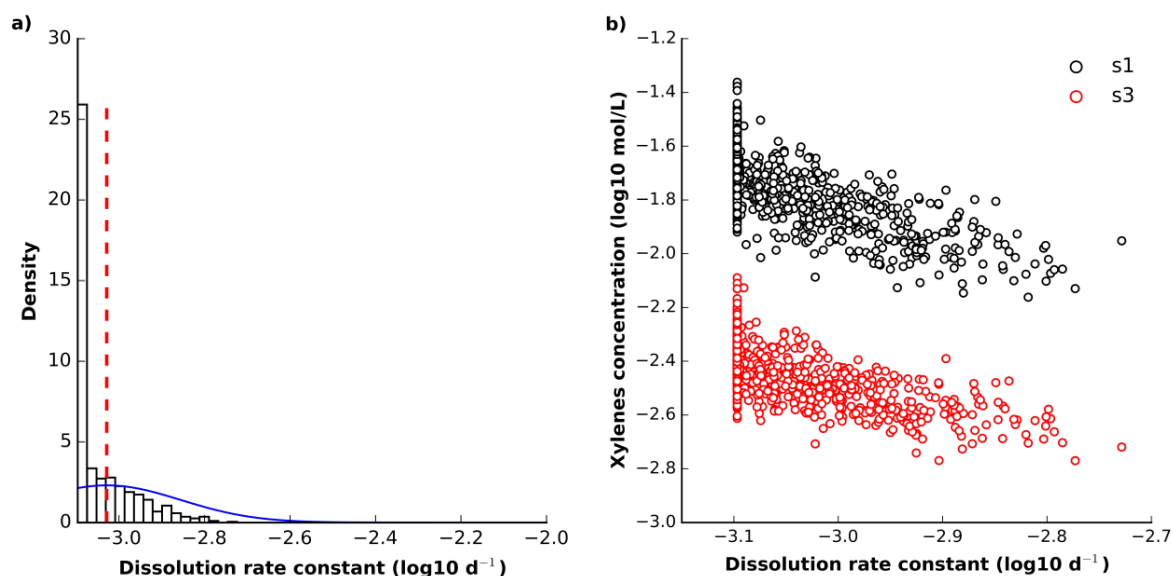


Figure 5-4 : a) Distribution *a posteriori* du logarithme de la cinétique de dissolution des BTEX obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes *a priori*. b) Corrélation entre les concentrations en xylènes dans les zones source s1 et s3 et de la cinétique de dissolution des BTEX (méthode NSMC).

Comme on le remarque sur la Figure 5-5 (pour la source s1), les concentrations en benzène dans les zones sources s1, s3 et s4 sont moins contraintes par le modèle que les concentrations en TEX, alors que la distribution *a posteriori* du benzène dans la zone source s2 est relativement étroite (résultats non présentés). Aussi, les distributions des concentrations en toluène et xylènes en s2 obtenues par la méthode NSMC sont fortement liées à la borne inférieure des paramètres respectifs.

5.3.4 Discussion

La distribution des paramètres échantillonnés par la méthode NSMC en faisant l'hypothèse que la distribution des paramètres suit une loi log-normale présente dans la plupart des cas une forme Gaussienne. Le mode des histogrammes est fréquemment identique à la moyenne de la distribution normale obtenue par la méthode PEST, soit proche de la valeur de la solution calibrée. Ces résultats indiquent que les distributions *a posteriori* des paramètres obtenus par la méthode NSMC sont proches de ceux obtenus en faisant l'hypothèse d'une linéarité du modèle.

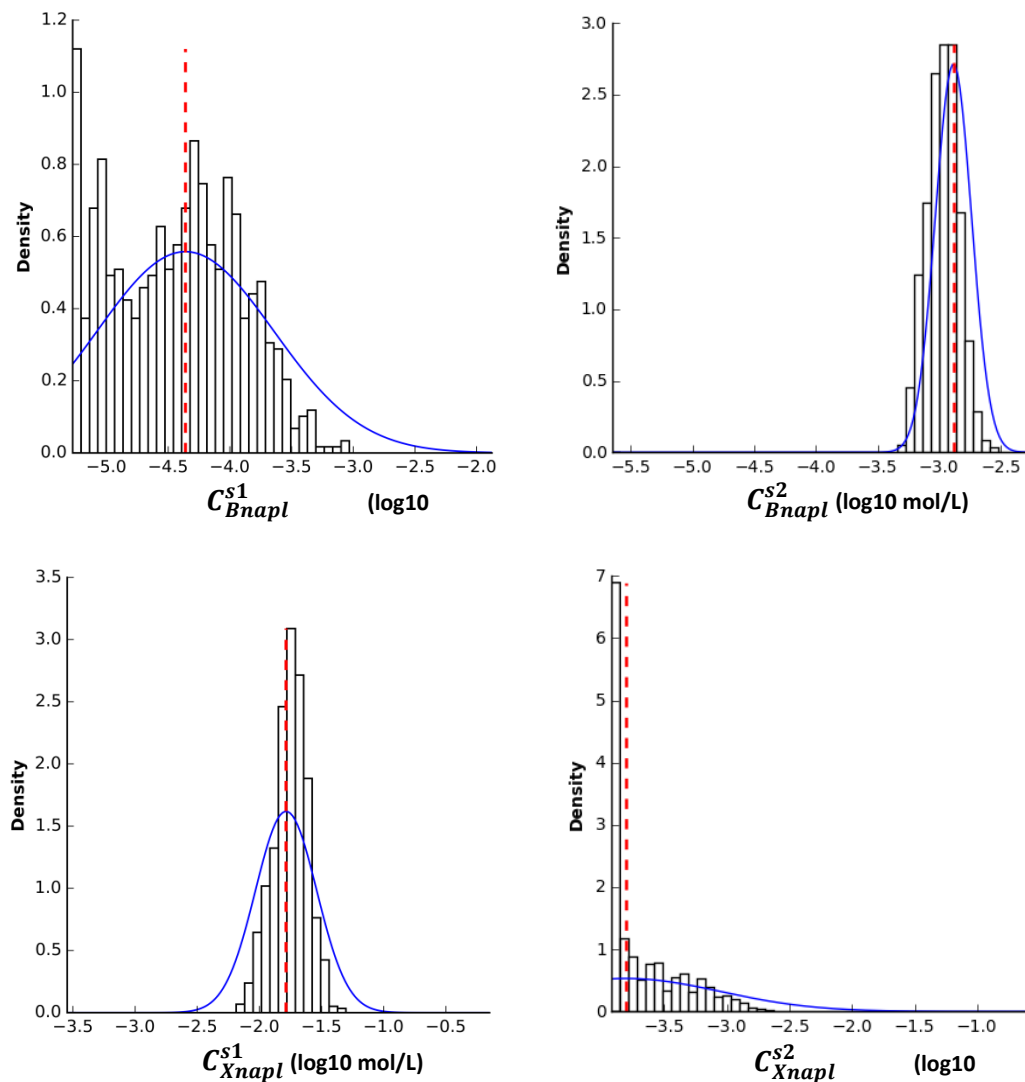


Figure 5-5 : Distribution *a posteriori* du logarithme des concentrations en benzène et xylènes dans les zones source s1 et s3 obtenue par la méthode NSMC (en noir) et la méthode PEST (en bleu). La ligne en pointillés rouges représente la valeur des paramètres obtenus lors de la calibration du modèle. L'amplitude de l'axe des x reflète les bornes *a priori*.

Par conséquent, il est probable que dans le contexte d'un modèle non linéaire, la méthode NSMC puisse sous-estimer les incertitudes paramétriques. Comme l'indique Yoon et al. (2013), il est possible de se prémunir de ce problème en appliquant la méthode NSMC sur plusieurs solutions calibrées du modèle, qui peuvent être obtenues en calibrant le modèle à partir de différents sets de paramètres initiaux. Les implications d'une sous-estimation potentielle de l'incertitude paramétrique sur la quantification des incertitudes prédictives ne sont pas souvent abordées dans les applications pratiques. Il est clair cependant que selon le problème, une mauvaise estimation de l'incertitude des paramètres peut conduire à une mauvaise quantification de l'incertitude prédictive (Shi et al., 2014).

Les écarts-types des échantillons obtenus par la méthode NSMC sont souvent plus faibles que ceux obtenus par la méthode PEST ; ceci explique pourquoi les histogrammes sont plus étroits que les courbes Gaussiennes. Ces résultats peuvent indiquer que le voisinage du point de calibration, exploré par la méthode NSMC, est mieux contraint que la prédiction calculée par la méthode PEST.

Une issue importante de l'étude des incertitudes paramétriques concerne la tendance des paramètres à se lier aux bornes inférieures ou supérieures renseignées *a priori*. Une des raisons à cela pourrait provenir du fait que les bornes ont été placées trop près l'une de l'autre. Les bornes des

paramètres *a priori* ont été choisies sur la base de connaissances d'expert et de données bibliographiques. Cependant, pour le coefficient cinétique de transfert de masse par exemple, il est difficile d'estimer la valeur de ce paramètre sur le terrain, et les données issues des essais en laboratoire ou estimées à partir de modèles phénoménologiques (cf. chapitre 2) ont tendance à largement surestimer ce paramètre (Essaid et al., 2003; Parker and Park, 2004). Par conséquent la valeur de la borne inférieure estimée à partir de données bibliographiques, a probablement été surestimée au vu des fortes hétérogénéités du milieu étudié. Dans ce cas, il aurait donc pu être intéressant de diminuer la valeur de la borne inférieure.

Une autre explication à l'estimation de valeurs extrêmes peut-être liée à une erreur structurelle dans le modèle. Il est en effet fréquent que les paramètres prennent des valeurs extrêmes dans le but de compenser les insuffisances du modèle. Comme évoquées au chapitre 4, les valeurs extrêmes de la conductivité hydraulique et des paramètres de transport peuvent être la conséquence de la non prise en compte des écoulements transitoires (et donc de la macrodispersion) dans le modèle. Par ailleurs, le schéma de paramétrisation employé pour représenter l'hétérogénéité de la distribution des contaminants en zone source n'est peut-être pas assez détaillé au niveau de la source s2. Ceci pourrait expliquer les valeurs extrêmes de concentrations en toluène et xylènes estimées par la méthode NSMC dans cette zone, mais aussi les inadéquations entre les concentrations observées et simulées dans les ouvrages à l'aval de cette zone source lors de la calibration du modèle (cf. chapitre 4).

5.4 Analyse des incertitudes prédictives

5.4.1 Scénario de traitement

Deux procédés de traitement différents ont été implémentés dans le modèle historique. Le premier procédé (scénario 1) est similaire au procédé de traitement qui a réellement été mis en œuvre (cf. chapitre 3), alors que le design du second procédé (scénario 2) se base sur un système de traitement qui avait été envisagé initialement par l'équipe du projet ANR BIOPHY (BRGM).

Pour les deux procédés de traitement considérés dans cette étude, le fluide de traitement est composé d'oxygène à hauteur de 50 mg/L, et la cinétique de biodégradation est fixée à $0,1 \text{ j}^{-1}$. Seul le système de pompage/injection est différent. Le traitement débute au dernier jour du modèle historique, pour une durée de 5 ans, et le temps total de modélisation est de 9 ans, afin d'observer l'effet de l'arrêt du traitement à long terme. La période de 4 ans a été considérée afin de prendre en considération la surveillance environnementale mise en œuvre dans le cadre du bilan quadriennal (cf. Annexe 2 de la circulaire du 8 février 2007 relative aux modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués).

5.4.1.1 Scénario 1

Le premier scénario de traitement implémenté dans le modèle historique est composé d'une barrière perméable ($K = 150 \text{ m/j}$), de 5 puits d'injection (3 situés dans la barrière et 2 à l'amont de la barrière), et de 3 puits de pompage situés en amont de la barrière (cf. Figure 5-6).

Le débit total de pompage est de $18 \text{ m}^3/\text{j}$, et est réparti équitablement sur les 3 puits. L'injection du fluide de traitement est répartie sur les cinq puits d'injection, avec un débit de $3,6 \text{ m}^3/\text{j}/\text{puits}$ (cf. Tableau 5-1).

5.4.1.2 Scénario 2

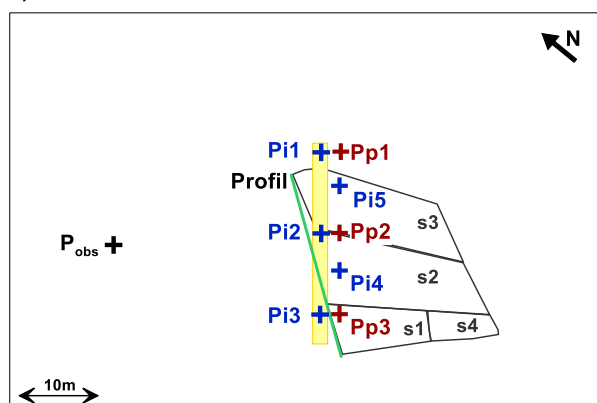
Le second scénario de traitement se compose de 4 puits de pompage situés en bordure du panache de contaminants. Le débit total de pompage est de $18 \text{ m}^3/\text{j}$ et a été réparti de manière à prendre en compte les hétérogénéités du champ de conductivité hydraulique, à savoir de $5 \text{ m}^3/\text{j}$ en Pp1, Pp2 et Pp4 et de $3 \text{ m}^3/\text{j}$ en Pp3 (zone *a priori* moins perméable suivant les résultats de calibration du modèle historique).

Deux lignes de six puits d'injection ont été placées en amont de la zone source en quinconce. La distance entre deux puits situés sur une même ligne est de 8 mètres, ce qui représente un puits tous les 4 mètres dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Le nombre de puits apparaît suffisant pour respecter les limites physiques d'injection (avec un débit de $1,5 \text{ m}^3/\text{j}/\text{puits}$) et assurer une répartition homogène du panache d'oxygène.

| | | Nombre de puits | Débit par puits (m^3/j) | Débit total (m^3/j) |
|------------|-----------|-----------------|---|---------------------------------------|
| Scénario 1 | Pompage | 3 | 6 | 18 |
| | Injection | 5 | 3,6 | 18 |
| Scénario 2 | Pompage | 4 | 3 x 5 & 1 x 3 | 18 |
| | Injection | 12 | 1,5 | 18 |

Tableau 5-1 : Nombre de puits et débits de pompage et d'injection appliqués pour les scénarios de traitement 1 et 2.

a) Scénario 1



b) Scénario 2

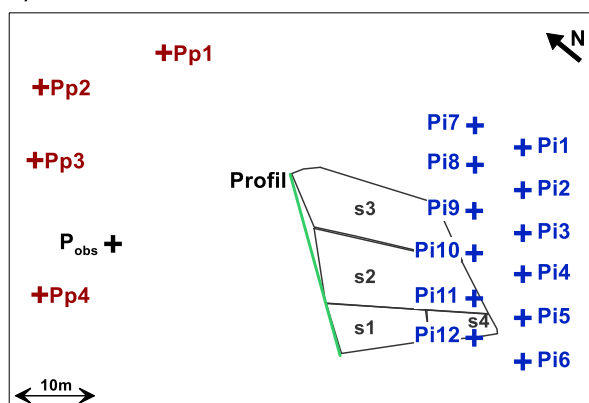


Figure 5-6 : Vue en plan de la configuration des procédés de bio-traitement hypothétiques. Le rectangle jaune sur la figure a) représente la barrière perméable. Le trait vert est un le profil de mesure situé en aval direct de la zone source. P_{obs} est un piézomètre de mesure. Les croix bleu représentent les ouvrages d'injection et les croix rouge les ouvrages de pompage.

5.4.2 Effet sur les prédictions

Les 867 sets de paramètres qui permettent la calibration du modèle ont été utilisés pour investiguer les incertitudes concernant l'efficacité du traitement qui a été étudié sur la base de deux critères :

- La quantité de benzène résiduelle en zone source (quantité totale sur les quatre termes source) à la fin de la période de traitement de 5 ans.
- La concentration maximale en benzène le long du profil situé en aval direct de la zone source, et la concentration en un point d'observation (P_{obs}) situé au cœur du panache de contaminants, d'abord à la fin de la période de traitement, puis et 4 ans après l'arrêt du traitement.

Il semble important de rappeler, qu'à ce stade de l'étude nous avons mis en évidence la non-unicité des paramètres estimés du terme source (inhérente à la corrélation entre les paramètres) et la possible sous-estimation de l'incertitude paramétrique du modèle, explorée par la méthode NSMC. Par conséquent, au vu de ces informations, les incertitudes prédictives sur les critères précités seront ici étudiées en relatif afin de comparer les scénarios de traitement.

5.4.2.1 Masse de contaminants en zone source

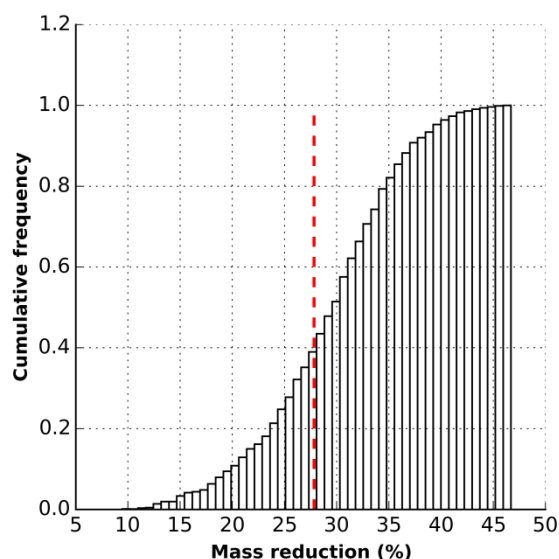
La quantité de benzène moyenne restant en zone source à la fin de la période de traitement est légèrement plus élevée dans le cas du scénario de traitement 1 avec 29,4 % de quantité restante contre 28,1 % pour le scénario de traitement 2 (cf. Tableau 5-2). Comme on l'observe sur la Figure 5-7, la distribution de probabilité de la masse restante de benzène à la fin de la période de traitement est quasi-similaire pour les deux scénarios de traitement. La différence de quantité de benzène éliminée entre les deux traitements est faible.

| | Scénario 1 | Scénario 2 |
|----------------|------------|------------|
| Moyenne (%) | 29,4 | 28,1 |
| Ecart-type (%) | 6,7 | 6,6 |

Tableau 5-2 : Résumé statistique incluant la moyenne et l'écart-type de la réduction de la quantité de benzène en zone source pour les scénarios de traitement 1 et 2.

Par ailleurs, l'incertitude sur cette quantité est quasi-équivalente, avec dans les deux cas un écart-type proche de 7 %. Autrement dit, l'influence de la simulation des deux procédés de traitement sur l'exactitude prédictive apparaît être similaire. Au vu de ces résultats, il semble difficile de discriminer un scénario de traitement à partir de l'étude de la masse de benzène en zone source éliminée au terme de la période de traitement.

a) Scénario 1



b) Scénario 2

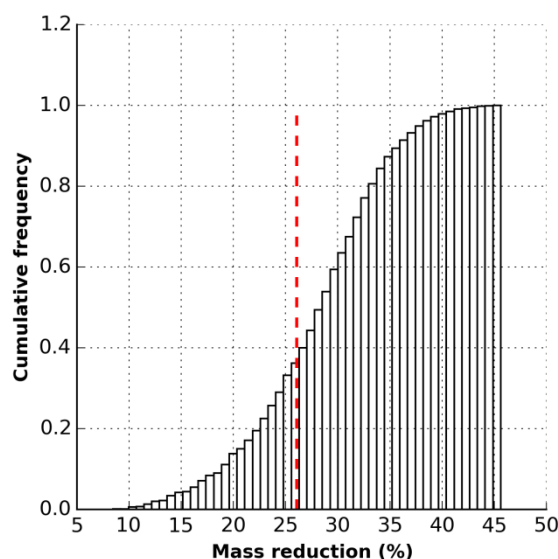


Figure 5-7 : Fréquence cumulée de la diminution de la quantité de benzène en zone source à la fin de la période de traitement de 5 ans, pour le scénario 1 (figure a) et le scénario 2 (figure b). La ligne en pointillés rouges représente la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial.

5.4.2.2 Panache de contaminants

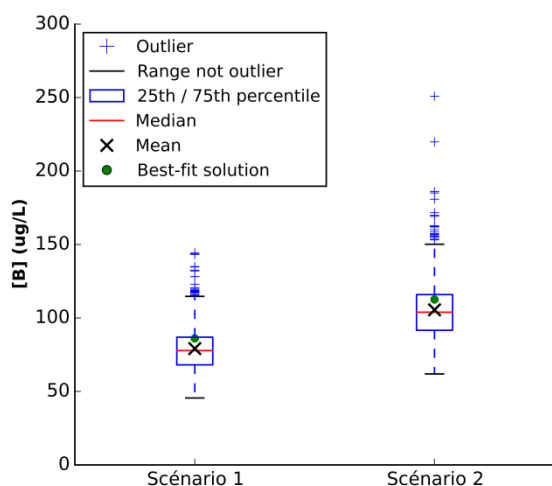
La concentration maximale en benzène le long du profil situé en aval direct de la zone source, 4 ans après l'arrêt du traitement, est en moyenne de 443,4 µg/L pour le scénario 1 et de 262,7 µg/L pour le scénario 2 (cf. Tableau 5-3 et Figure 5-8 b)). L'écart entre les deux scénarios, d'environ 4,4 % pour la quantité moyenne de benzène restant dans la zone source à la fin du traitement se traduit, 4 ans après l'arrêt du traitement, par un écart d'environ 40 % sur la concentration maximale moyenne en benzène dans les eaux souterraines en aval direct de la zone source. De plus, l'incertitude prédictive sur la concentration en benzène à l'aval direct de la zone source est plus faible dans le cas du scénario 2 (d'environ 16 % par rapport au scénario 1).

| Profil | Scénario 1 | Scénario 2 |
|-------------------|------------|------------|
| Moyenne (µg/L) | 443,4 | 262,7 |
| Ecart-type (µg/L) | 145,3 | 121,1 |

Tableau 5-3 : Résumé statistique incluant la moyenne et l'écart-type de concentration maximale en benzène le long du profil situé en aval direct de la zone source, 4 ans après l'arrêt du traitement, pour les scénarios de traitement 1 et 2.

Cependant, on remarque sur la Figure 5-8 a), que pendant le traitement, la concentration maximale en benzène à l'aval de la zone source est en moyenne de $79,2 \pm 15,3$ µg/L pour le scénario 1 et de $105,6 \pm 20,1$ µg/L pour le scénario 2. Ces résultats indiquent que pendant le traitement le scénario 1 permet de diminuer les concentrations en benzène à l'aval de la zone source ainsi que les incertitudes relatives à cette prédiction. Cet élément peut s'avérer important dans le cas où l'objectif du traitement consiste à couper rapidement le flux de contaminants émis par la source.

a) Profil - 2 ans après le début du traitement



b) Profil - 4 ans après la fin du traitement

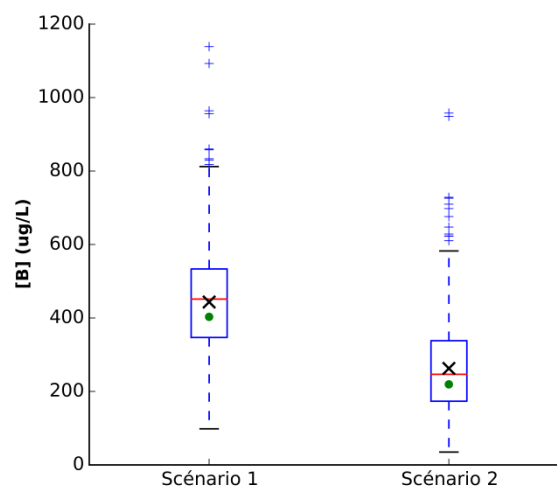


Figure 5-8 : Boîte à moustache représentant les concentrations maximales en benzène dans les eaux souterraines le long du profil (situé en aval de la zone source) pour le scénario 1 et le scénario 2, a) 2 ans après le début du traitement et b) 4 ans après l'arrêt du traitement. Les points verts représentent la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial. (NB : l'axe des y est différents sur les deux figures).

Dans le cas où l'on s'intéresse aux concentrations simulées en un point d'observation situé en limite de site P_{obs} , on remarque que la concentration en benzène est estimée inférieure à 1 µg/L en moyenne après 573 ± 58 jours pour le scénario 1 et après 560 ± 60 jours pour le scénario 2 (cf. Figure 5-9). Par conséquent, l'effet des deux traitements sur ce critère est quasi-similaire. *A contrario*, 4 ans après l'arrêt du traitement les concentrations en benzène en P_{obs} sont dans moins de 5 % des cas estimées à moins de 1 µg/L contre plus de 99 % des cas pour le scénario 2 (cf. Figure 5-10).

En conclusion, le scénario 1 permet de diminuer davantage, plus rapidement et avec un minimum d'incertitude les concentrations en benzène en aval direct de la zone source. Ces résultats semblent être la conséquence directe d'un effet du traitement induit par la présence de la barrière perméable. Cependant, en limite de site (soit à environ 30 m de la zone source), les deux procédés ont un effet quasi-similaire sur les concentrations en benzène pendant la période de traitement. Il est possible que les pompages en aval du procédé 2 permettent de distribuer le panache d'oxygène de façon plus homogène et plus rapide sur le panache de contaminants. Cependant, 4 ans après le traitement, il apparaît que le flux de benzène émis par la source est plus important dans le cas du scénario 1 que dans le cas du scénario 2. Par conséquent, les concentrations en benzène estimées en P_{obs} augmentent dans le cas du scénario 1, alors qu'elles apparaissent dans 99 % des cas stables dans le cas du scénario 2.

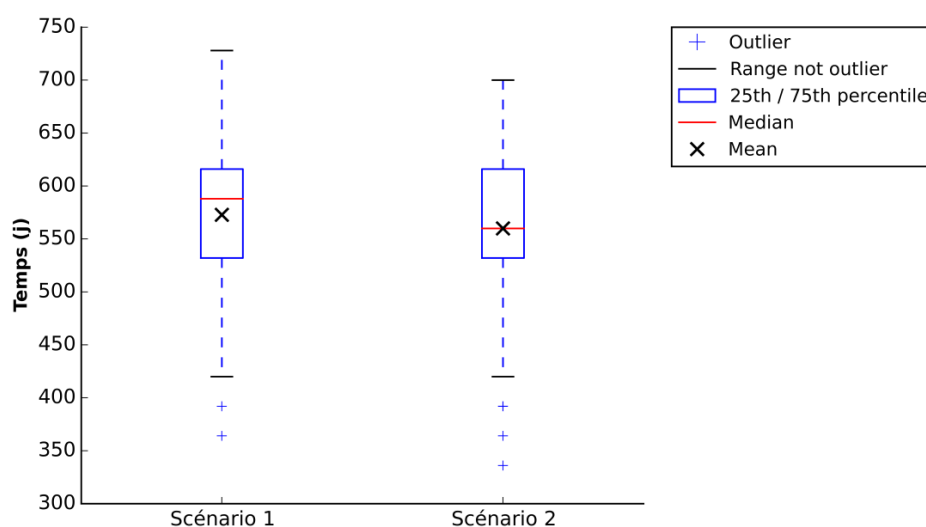


Figure 5-9 : Boîte à moustache représentant le temps nécessaire pour obtenir une concentration en benzène dans les eaux souterraines au point $P_{obs} < 1 \mu\text{g/L}$ pour le scénario 1 et le scénario 2.

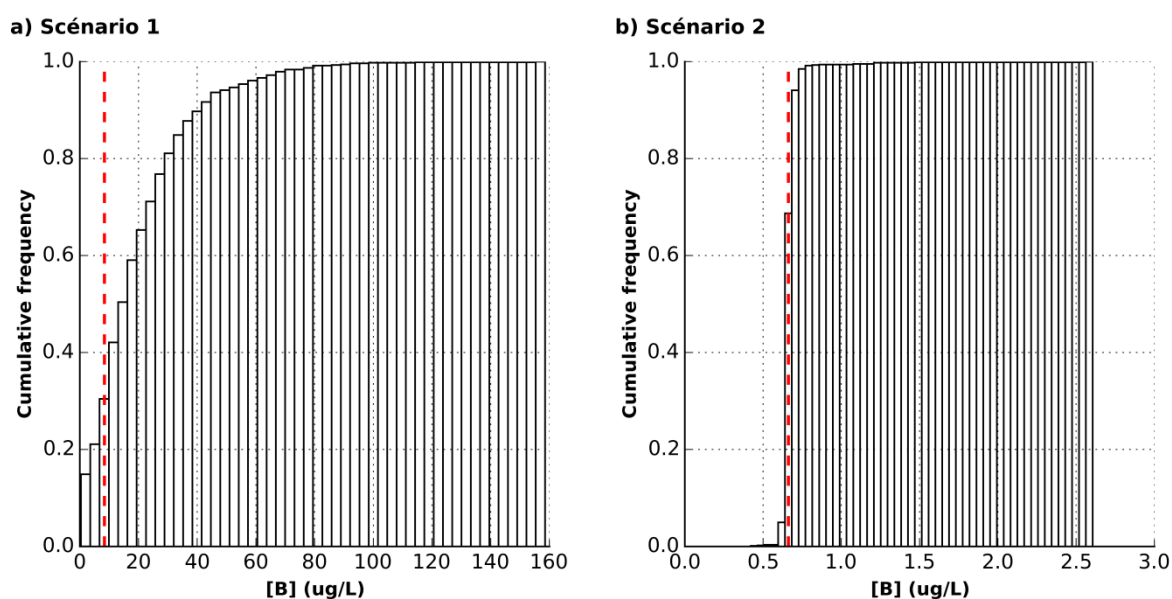


Figure 5-10 : Fréquence cumulée de la concentration en benzène dans les eaux souterraines en P_{obs} 4 ans après l'arrêt du traitement, pour le scénario 1 (figure a) et le scénario 2 (figure b). La ligne en pointillés rouges représente la valeur de la prédiction obtenue avec le modèle calibré initial. (NB : l'axe des x est différents sur les deux figures).

NB : La concentration de 1 µg/L a été considérée en référence à la norme de l'OMS pour la concentration en benzène dans les eaux potables. Cependant en raison de la forte incertitude sur la quantité de contaminants en zone source évoquée à l'issue de la calibration du modèle (cf. chapitre 4) cette valeur n'est pas considérée ici dans l'absolu mais en relatif comme élément de comparaison. Il faut aussi souligner que cette valeur ne constitue pas nécessairement un objectif de dépollution, puisqu'elle s'applique à des eaux de consommation. L'objectif de concentration à un point donné dépend donc de l'usage qui est fait de cette ressource en eau.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la quantification des incertitudes paramétriques du modèle historique a été réalisée à partir de la méthode NSMC et d'une méthode linéaire basée sur la propagation de la variance (méthode PEST). Les résultats obtenus montrent que la distribution *a posteriori* des paramètres obtenus est quasi-similaire pour les deux méthodes. Par conséquent, il est probable que dans le contexte d'un modèle non linéaire, la méthode NSMC sous-estime l'incertitude paramétrique, en n'explorant qu'un sous espace réduit de l'espace des paramètres (Yoon et al., 2013). Cependant, cette méthode permet de générer un grand nombre de paramètres qui satisfont les contraintes de calibration du modèle à un coût numérique faible. Donc, compte tenu des coûts de calculs associés à d'autres méthodes d'analyse des incertitudes et malgré les points faibles mis en évidence, la méthode NSMC peut être considérée comme un outil acceptable pour l'analyse des incertitudes prédictives.

On remarque lors de l'étude des incertitudes paramétriques du modèle développé que certains paramètres ont tendance à se lier aux bornes inférieures ou supérieures renseignées *a priori*. Cela soulève la question des valeurs attribuées aux bornes :

- L'idée que l'on se fait de la réalité, en fixant des bornes raisonnables d'un point de vue des connaissances du milieu, est-elle justifiée ?
- Dans le cas où l'on fixe des bornes trop larges, n'y-a-t-il pas un risque que les paramètres estimés s'éloignent des valeurs attendues afin de compenser (i) une faible représentativité de l'hétérogénéité spatiale réelle des paramètres provenant du problème de mise à l'échelle ou (ii) des erreurs structurelles provenant du choix de modélisation des processus physiques en jeu dans notre étude ?

Dans notre cas, il est probable que les bornes de conductivités hydrauliques auraient pu être abaissées en certains points. En ce qui concerne la constante de dissolution, le fait de toucher la borne inférieure pose une question scientifique abordée par d'autres auteurs : quel est le lien précis entre la cinétique de transfert de masse à l'échelle métrique et l'hétérogénéité de distribution de la NAPL et du milieu poreux (Basu et al., 2008; Parker and Park, 2004)

L'approche NSMC conduit à des corrélations du même type que celles mise au jour par PEST dans la matrice des covariances. Nous avons donc une confirmation de l'importance de ces corrélations.

Il apparaît que dans certains cas l'écart type généré par la méthode NSMC est plus faible que l'écart type extrapolé à partir de PEST. Ceci conduit à signifier que le voisinage du point de calibration est en fait mieux contraint que la prédiction de PEST.

Par ailleurs, la génération d'un grand nombre de sets de paramètres nous a permis d'étudier la propagation des incertitudes paramétriques sur les incertitudes prédictives. Dans cette étude, les

incertitudes sur l'efficacité du traitement (en termes de quantité de benzène en zone source éliminé au terme du traitement et des concentrations en benzène dans les eaux souterraines) ont été comparées en considérant deux scénarios de traitement différents. Il semble important de noter que, dans ce cas, l'étude menée est explicitement une comparaison entre différentes alternatives plutôt qu'une quantification absolue des incertitudes prédictives. Par conséquent, l'emploi de la méthode NSMC, bien qu'elle puisse sous-estimer les incertitudes paramétriques, peut être considérée comme appropriée dans ce contexte (Wallis et al., 2014). Les résultats obtenus par la méthode mise en œuvre montrent que la discrimination de scénarios de traitement basée sur l'analyse des incertitudes prédictives peut constituer pour le modélisateur et les décideurs un outil d'aide à la décision efficace et économique en terme de temps de calcul.

Les résultats obtenus montrent l'importance du choix de la variable prédictive analysée (masse résiduelle et concentration à l'aval). Nous avons mis en évidence, sur le cas étudié, que des différences peuvent apparaître sur l'un des deux critères alors qu'elles sont absentes sur l'autre. Comme ceci a déjà été précisé par différents auteurs, l'analyse détaillée des flux émis par la source et des concentrations dans le panache peut être, pour certain site, plus pertinente que le suivi de la masse en zone source (DiFilippo and Brusseau, 2011; Wood et al., 2005).

Pour finir, il est clair que l'analyse des incertitudes paramétriques ne permet pas de prendre en compte les incertitudes structurelles du modèle. Néanmoins, l'étape de calibration du modèle et de quantification des incertitudes nous a permis de mettre en évidence, qualitativement, des erreurs de structures dans le modèle développé. Dans notre contexte d'étude, la quantification des incertitudes pourrait être améliorée par l'utilisation de différents modèles, considérés comme des hypothèses plausibles de fonctionnement (développé sur la base des faiblesses mis en évidence sur le premier modèle). La réalisation d'une étude des incertitudes paramétriques sur les différents modèles à partir de la méthode NSMC peut être une solution envisageable pour coupler l'analyse des incertitudes paramétriques et structurelles.

Chapitre 6 Optimisation d'un bio- traitement

6.1 Introduction

Le traitement d'un site pollué passe par un processus complexe et coûteux (Compernelle et al., 2013a), et nécessite par conséquent une conception et un « réglage » minutieux du procédé de traitement. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit d'un traitement *in situ*, fondé sur la connaissance des conditions hydrodynamiques du site et les caractéristiques du panache de contaminants. Il faut également constater, qu'au-delà du principe même de la technologie de traitement retenue, l'étape de conception qui permettra de définir ses conditions de mise en œuvre, sera spécifique à chaque site, compte tenu de la multiplicité des paramètres qui vont influencer sur le système. De nombreux auteurs ont démontré que le couplage de modèles numériques et d'algorithmes d'optimisation est efficace pour soutenir les décideurs dans la conception et le réglage de procédé de traitement des eaux souterraines (Gorelick et al., 1984; Zheng and Wang, 1999b). Cependant, l'optimisation d'un tel procédé, outre sa complexité intrinsèque liée aux conditions du site, implique également la prise en compte d'objectifs et de facteurs extérieurs tels que la réduction du coût global du processus, les contraintes de temps, l'accessibilité du site, l'efficacité attendue du traitement (quel seuil, quelle concentration atteindre ?). Les différentes variables de décision à considérer vont influencer sur la géométrie du dispositif, ses conditions de fonctionnement (localisation des puits, débits d'exploitation, concentration en accepteur d'électrons...) et rendre la résolution du problème d'optimisation d'autant plus complexe, avec des temps de calcul qui peuvent rapidement devenir prohibitifs. Aussi, l'utilisation de la modélisation pour optimiser la conception et le réglage d'un procédé de traitement constitue encore un challenge dans le contexte de bio-traitement *in situ* des eaux souterraines.

Un large éventail d'algorithmes d'optimisation, présenté au chapitre 2, est disponible pour déterminer le design et les actions de contrôles du traitement optimum (Compernelle et al., 2013b; Di Nardo et al., 2014). Plusieurs stratégies d'optimisation appliquées à la méthode de traitement par pompage et traitement (pump-and-treat) ont été développées pour minimiser les coûts opérationnels seuls (He et al., 2010; Kazemzadeh-Parsi et al., 2015; Zheng and Wang, 1999b) ou couplés à la masse de contaminants enlevée dans le cadre d'une approche multi-objectifs (Singh and Chakrabarty, 2011; Q. Yang et al., 2013; Y. Yang et al., 2013). En ce qui concerne les procédés de bio-traitement *in situ*, (Hu and Chan, 2015; Huang et al., 2008; Zou et al., 2009) étudient des techniques d'optimisation dans l'objectif de minimiser les coûts de traitement, alors que Hu et al. (2007) optimise de manière simultanée coûts et durée totale du traitement. Les objectifs posés par les décideurs sont souvent contradictoires, et leur prise en compte dans le processus d'optimisation nécessite de déterminer une combinaison optimale, au sens de Pareto, pour les différents objectifs considérés (Hu et al., 2007; Q. Yang et al., 2013). Le recours à cette méthode nécessite des temps de calcul importants, et semble peu adaptée à une application opérationnelle sur site réel (Y. Yang et al., 2013). Par conséquent, il apparaît nécessaire, pour une utilisation optimale de ces algorithmes, de définir dans un premier temps l'objectif qui sera privilégié dans la démarche d'optimisation (coût du traitement, temps du traitement, réduction de la masse de contaminants...).

Comme le précise Compernelle et al. (2013b) et Li et al. (2015), les coûts opérationnels représentent la plus grande part des coûts totaux d'un traitement par bio-remédiation. Ces coûts opérationnels peuvent être divisés en deux principaux postes, d'une part les quantités d'accepteurs d'électrons et de nutriments injectés, et d'autre part les coûts de maintenance et de suivi du traitement. Le second

poste est directement relié à la durée du traitement nécessaire pour atteindre des objectifs de réhabilitation définis en termes d'efficacité du traitement.

Dans de nombreuses études, l'efficacité du traitement est évaluée du point de vue de la minimisation de la masse de contaminants résiduelle à la fin du traitement (Luo et al., 2014; Y. Yang et al., 2013). Cependant, l'analyse de l'efficacité d'un traitement peut aussi se faire sur la base du flux massique de contaminants dissous émis par la source dans les eaux souterraines (Brusseau et al., 2013; Johnston et al., 2014; Q. Yang et al., 2013). Le choix approprié de l'objectif concernant l'efficacité du traitement est dans ce cas fonction de la relation masse de contaminants/flux émis (cf. chapitre 2) spécifique au site étudié (Wood et al., 2005).

Par ailleurs, différentes variables de décisions interviennent pour la conception et le réglage d'un procédé de bio-traitement (Zou et al., 2009). Lorsque l'optimisation est mise en œuvre au stade du dimensionnement, c'est-à-dire en amont de la phase de traitement, les algorithmes visent principalement à définir le nombre et l'emplacement des puits (Matott et al., 2006; Zheng and Wang, 2002, 1999b) ainsi que les débits de pompage optimum pour chaque ouvrage (Fan et al., 2014; He et al., 2010, 2009; Li et al., 2015). Les variables de contrôle permettant de définir le réglage optimal des procédés de bio-traitement *in situ* peuvent être les débits d'injection (Zou et al., 2009) couplés à la concentration en accepteurs d'électrons (Huang et al., 2008), et à la concentration en nutriments (Hu et al., 2007; Hu and Chan, 2015) du fluide de traitement.

Dans notre étude nous proposons un outil permettant de déterminer le design optimal du système de traitement envisagé avant sa réalisation, sachant que le réglage du procédé sera ajusté pendant la phase de traitement. La méthode d'optimisation par descente de gradient, basée sur l'algorithme de Gauss-Marquart-Levenberg et disponible dans PEST, n'est pas adaptée pour traiter ce genre de problème pour deux raisons principales. D'une part, la fonction objectif est exprimée dans PEST sous la forme d'une fonction pondérée au sens des moindres carrés, alors que la fonction objectif à minimiser dans le cadre de l'optimisation d'un procédé de traitement ne peut pas s'exprimer sous cette forme. D'autre part, les problèmes d'optimisation faisant intervenir des variables discrètes (comme la localisation des puits) ne peuvent pas être traités grâce à une méthode par descente de gradient, qui ne permet de traiter que des problèmes ayant trait à des fonctions continues. Par conséquent, un algorithme d'optimisation de type métaheuristique, basé sur la méthode par essaims de particules (PSO), a été développé. La démarche d'optimisation du procédé mis en œuvre concerne un unique objectif, l'efficacité du traitement, que nous essayerons d'optimiser en fonction de différents critères. Les variables de contrôles considérées sont la localisation des puits d'injection du fluide de traitement et les débits d'injection associés. Cette démarche a été appliquée sur le site présenté au chapitre 3, en vue de comparer l'impact, notamment sur le design du procédé, de l'objectif considéré.

6.2 L'optimisation par essaim de particules

Dans cette partie, nous présentons l'algorithme d'optimisation par essaim de particules, développé pour l'optimisation d'un procédé de bio-traitement.

6.2.1 Principe

L'optimisation par essaim de particules (PSO) est une méthode d'optimisation stochastique, proposée par Russel Eberhart et James Kennedy en 1995 (Kennedy and Eberhart, 1995). Cet algorithme est basé sur la reproduction du comportement social des animaux évoluant en essaim,

tels que les nuées d'oiseaux et les bancs de poissons. Un individu de l'essaim ne dispose que d'une connaissance locale de sa situation dans l'essaim. Chaque individu utilise cette information locale, ainsi que sa propre mémoire, pour décider de son déplacement. Des règles simples, telles que « rester proche de ses voisins » ou « aller dans une même direction », suffisent à maintenir la cohésion de l'essaim, et permettent la mise en œuvre de comportements collectifs complexes et adaptatifs.

Un essaim de particules repose sur un ensemble d'individus, appelés particules, qui sont des solutions potentielles au problème d'optimisation, et qui parcourent l'hyper-espace de recherche, en quête de l'optimum global. Le déplacement d'une particule est influencé par trois composantes :

- Une composante *d'inertie* : la particule tend à suivre sa direction courante de déplacement.
- Une composante cognitive : la particule tend à se diriger vers le meilleur site par lequel elle est déjà passée en se fiant à sa propre expérience.
- Une composante sociale : la particule tend à se fier à l'expérience de ses congénères en se dirigeant vers le meilleur site déjà atteint par ses voisins.

6.2.2 Formalisation

Dans un espace de recherche de dimension d , la position de la particule i à l'itération t est modélisée par le vecteur $x_i(t) = (x_{i,1}(t), \dots, x_{i,d}(t))$, et sa « vitesse » par le vecteur $v_i(t) = (v_{i,1}(t), \dots, v_{i,d}(t))$. La qualité de sa position est déterminée par la valeur de la fonction objectif en ce point. Chaque particule garde en mémoire la meilleure position par laquelle elle est déjà passée, que l'on note $x_i^{pbest}(t) = (x_{i,1}^{pbest}(t), \dots, x_{i,d}^{pbest}(t))$. La meilleure position atteinte parmi toutes les particules jusqu'à l'itération k est notée $x^{gbest}(t) = (x_1^{gbest}(t), \dots, x_d^{gbest}(t))$.

Au départ de l'algorithme, les particules de l'essaim sont initialisées de manière aléatoire dans l'espace de recherche du problème. A chaque itération, les particules de l'essaim se déplacent vers une nouvelle position dans l'espace de recherche. La nouvelle position de la particule i à l'itération $t + 1$, $x_i(t + 1)$ est calculée en ajoutant une vitesse $v_i(t + 1)$ à la position actuelle de la particule $x_i(t)$ (Kennedy and Eberhart, 1995) :

$$x_{i,j}(t + 1) = x_{i,j}(t) + v_{i,j}(t + 1) \quad (6.1)$$

où $v_i(t + 1) = (v_{i,1}(t + 1), \dots, v_{i,d}(t + 1))$ représente la vitesse de la particule i à l'itération $t + 1$. Les éléments du vecteur vitesse à l'itération $t + 1$ sont calculés à partir de l'équation :

$$v_{i,j}(t + 1) = wv_{i,j}(t) + c_1r_1 (x_{i,j}^{pbest}(t) - x_{i,j}(t)) + c_2r_2 (x_j^{gbest}(t) - x_{i,j}(t)) \quad (6.2)$$

où w est une constante appelée coefficient d'inertie, c_1 et c_2 sont deux constantes appelées coefficient d'accélération, r_1 et r_2 sont deux nombres aléatoires tirés uniformément dans $[0,1]$, à chaque itération t et pour chaque dimension j .

Les trois composantes mentionnées ci-avant (i.e. d'inertie, cognitive et sociale) sont représentées dans l'équation (6.2) par les termes suivants :

- $wv_{i,j}(t)$: correspond à la composante d'inertie du déplacement, qui permet d'assurer un degré de continuité dans la vitesse des particules d'une itération à une autre.
- $c_1r_1 \left(x_{i,j}^{pbest}(t) - x_{i,j}(t) \right)$: correspond à la composante cognitive du déplacement, qui entraîne le déplacement de la particule vers sa propre meilleure position précédente.
- $c_2r_2 \left(x_j^{gbest}(t) - x_{i,j}(t) \right)$: correspond à la composante sociale du déplacement, qui déplace la particule vers la meilleure position atteint par ces voisins.

Ces trois composantes jouent des rôles différents dans le processus d'optimisation. La composante d'inertie permet une large exploration de l'espace de recherche, tandis que les composantes cognitives et sociales permettent d'affiner la recherche vers les meilleures solutions trouvées aux itérations précédentes.

La stratégie de déplacement d'une particule dans un espace de recherche en deux dimensions est illustrée sur la Figure 6-1. Dans cet exemple, $v_i(t)$ est la vitesse antérieure de la particule, $v_i^c(t)$ représente la vitesse (cognitive) pour la meilleure position de la particule $x_{i,j}^{pbest}(t)$ et $v_i^s(t)$ représente la vitesse (sociale) de la meilleure position des particules voisines $x_j^{gbest}(t)$. Les vecteurs vitesse $v_i(t)$, $v_i^c(t)$ et $v_i^s(t)$ sont utilisés pour calculer la vitesse $v_i(t+1)$ selon l'équation (6.2). La nouvelle vitesse de la particule $v_i(t+1)$ est ajoutée à la position actuelle pour obtenir le nouveau vecteur de position, $x_i(t+1)$, comme représenté dans l'équation (6.1).

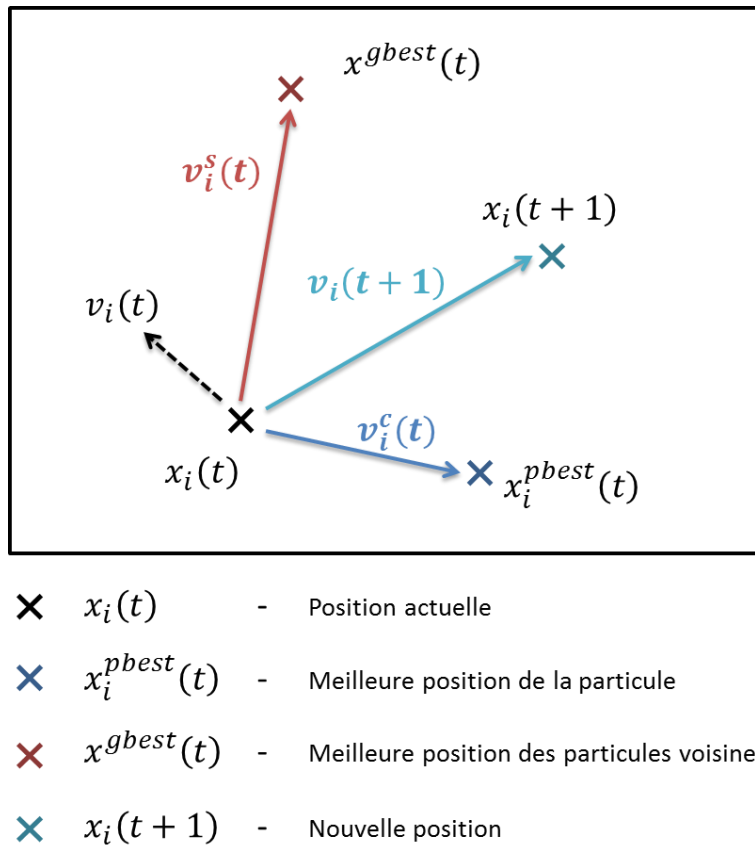


Figure 6-1 : Stratégie de déplacement d'une particule dans un espace de recherche en deux dimensions.

Une fois le déplacement des particules effectué, les nouvelles positions sont évaluées et les deux vecteurs $x_{i,j}^{pbest}(t)$ et $x_j^{gbest}(t)$ sont mis à jour, à l'itération $t + 1$. L'ensemble de la procédure est présentée Figure 6-2 sous forme algorithmique, où N_p représente le nombre de particules.

N.B. : le terme de « vitesse » est ici abusif, car les vecteurs ne sont pas homogènes à une vitesse. Il serait plus adéquat de parler de « direction de déplacement ». Cependant, pour respecter l'analogie avec le monde animal, les auteurs ont préféré employer le terme de « vitesse ».

PSO

- 1 **Initialiser** aléatoirement N_p particules : position et vitesse
 - 2 **Evaluer** les positions des particules
 - 3 **Pour** chaque particule i , $x_i^{pbest} = x_i$
 - 4 **Rechercher** $x_j^{gbest}(t)$ parmi les positions des N particules
 - 5 **Tant que** le critère d'arrêt n'est pas satisfait **faire**
 - 6 | **Déplacer** les particules suivant les équations (6.1) et (6.2)
 - 7 | **Evaluer** les positions des particules
 - 8 | **Mettre à jour** x_i^{pbest} et $x_j^{gbest}(t)$
 - 9 **fin**
-

Figure 6-2 : Algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO).

6.2.3 Configuration de PSO

6.2.3.1 Nombre de particules et critères d'arrêt

La quantité de particules utilisées pour la résolution du problème dépend essentiellement de deux paramètres : la taille de l'espace de recherche et les capacités de calcul de la machine utilisée. Il n'existe pas de règle pour déterminer ce second paramètre ; utiliser un nombre de particules adapté aux ressources de calcul dont on dispose semble constituer la meilleure approche pour les cas qui nécessitent des temps de calculs importants.

Le critère d'arrêt peut être différent suivant le problème posé. Dans le cas où l'optimum global est connu *a priori*, il est possible de définir une « erreur acceptable » ε comme critère d'arrêt. Sinon, il est conseillé de fixer un critère de convergence comme critère d'arrêt. L'algorithme doit alors s'exécuter tant que l'un des critères de convergence suivant n'a pas été atteint :

- La variation de la vitesse est proche de 0.
- Le nombre maximum d'itérations préconisé a été atteint.

Compte tenu du fait que malgré les bonnes performances de cette méthode d'optimisation, la convergence vers la solution optimale n'est pas garantie (Banks et al., 2007), les critères d'arrêts proposés ci-avant doivent être considérés comme des « bonnes pratiques » qui peuvent être adaptées au regard du problème posé et des exigences de l'utilisateur.

6.2.3.2 Initialisation de l'essaim

Différentes options peuvent être appliquées pour initialiser la position et la vitesse des particules. La méthode la plus classique consiste à initialiser aléatoirement dans l'espace de recherche, suivant une loi uniforme sur $[0,1]$, la position et la vitesse des particules (Chen and Montgomery, 2011).

En ce qui concerne la vitesse initiale, afin d'éviter que les particules ne quittent l'espace de recherche au début du processus d'optimisation, d'autres stratégies ont été proposées. Elles consistent à fixer la vitesse initiale des particules à zéro, ou encore à initialiser la vitesse aléatoirement en réduisant l'espace de recherche (Helwig and Wanka, 2008; Ozcan and Mohan, 1998).

6.2.3.3 Confinement des particules

Il est possible que le déplacement d'une particule la conduise à sortir de l'espace de recherche. Afin de s'affranchir de ce problème, il peut être nécessaire de fixer une vitesse maximale v_{max} , qui va permettre de limiter la vitesse de déplacement dans l'espace de recherche, et ainsi améliorer la convergence de l'algorithme. La vitesse maximale peut être fixée entre 0,1 et 1,0 fois la taille de l'espace de recherche de la particule, noté $x_{max} = (u_j - l_j)$, avec l_j et u_j représentant respectivement les limites inférieures et supérieures pour chaque dimension j (Banks et al., 2007).

Par ailleurs, une stratégie de confinement des particules peut être introduite, de façon à ramener une particule sortie de l'espace de recherche à l'intérieur de celui-ci. Dans ce cadre, plusieurs méthodes peuvent être employées (Helwig and Wanka, 2008) :

- La particule est laissée à l'extérieur de l'espace de recherche, et sa fonction objectif n'est pas évaluée. De cette façon, elle ne pourra pas attirer les autres particules en dehors de l'espace de recherche.
- La particule est stoppée à la frontière, et les composantes associées à sa vitesse sont annulées.
- La particule « rebondit » sur la frontière, i.e., qu'elle est stoppée sur la frontière, et que les composantes correspondantes de la vitesse sont multipliées par un coefficient tiré aléatoirement dans l'intervalle $[-1,0]$.

6.2.3.4 Topologie de voisinage

La topologie du voisinage permet de définir les modalités de communication entre les particules. Dans l'algorithme PSO d'origine, une topologie appelée *version globale* ($gbest$) est employée (Kennedy and Eberhart, 1995). Dans ce cas, chaque particule est reliée à toutes les autres, i.e., l'optimum du voisinage est l'optimum global, et l'information effectivement utilisée est incarnée par le terme x_j^{gbest} de la troisième composante de l'équation (6.2). Il existe de nombreuses variantes, appelées *versions locales* ($Lbest$) dont la configuration la plus utilisée est la topologie en anneau (Eberhart and Kennedy, 1995). Dans ce cas, chaque particule est reliée à n particules (en général, $n = 3$) et le terme x_j^{gbest} est remplacé par le terme x_j^{Lbest} .

6.2.3.5 Facteur d'inertie

Le facteur d'inertie w introduit par Shi and Eberhart (1999) contrôle l'influence de la direction de la particule sur le déplacement futur. Une grande valeur de w est synonyme d'une grande amplitude de mouvement et donc, *in fine*, d'exploration globale. A contrario, une faible valeur de w est synonyme

de faible amplitude de mouvement et donc, d'exploration locale. Fixer ce facteur revient donc à trouver un équilibre entre la recherche locale et la recherche globale.

Les études menées par Shi and Eberhart (1999) indiquent une meilleure convergence pour $w \in [0,8 ; 1,2]$. Au-delà de 1,2, l'algorithme tend à avoir certaines difficultés à converger. Enfin, il est également possible d'utiliser un coefficient d'inertie dynamique qui varie au cours du temps. De bons résultats ont été trouvés pour une valeur décroissant linéairement de 0,9 à 0,4 selon la formule (Shi and Eberhart, 1999):

$$w = w_{max} + (w_{max} - w_{min}) \left(\frac{t}{I_t} \right) \quad (6.3)$$

où t est l'itération courante, I_t est le nombre d'itération maximal, w_{max} et w_{min} désignent respectivement les valeurs maximum et minimum du coefficient d'inertie w .

Enfin, Clerc (2006) propose l'utilisation d'une valeur du coefficient d'inertie statique égale à $w = 1/(2 \ln 2) \cong 0,72$.

6.2.3.6 Coefficients de confiance

Les coefficients de confiance c_1 et c_2 pondèrent les tendances de la particule à vouloir suivre son instinct de conservation ou son « panurgisme ». Ce sont des constantes positives, déterminées empiriquement suivant la relation $c_1 + c_2 \leq 4$. Certains paramètres standards largement utilisés sont $c_1 = c_2 = 1,193$ ou $c_1 = c_2 = 1,496$ (Helwig and Wanka, 2008).

Dans ce paragraphe nous avons présenté succinctement l'optimisation par essaim de particules, ainsi que quelques « bonnes pratiques » concernant les paramètres de réglage de l'algorithme. Cependant, il n'existe pas de configuration « idéale », dans le sens où, sur un large panel de problèmes, aucune configuration ne donne de meilleurs résultats qu'une autre. En effet, comme l'indique Banks et al. (2007), le traitement de différents problèmes requiert différents paramètres. Pour plus de détail, sur cette méthode d'optimisation, une revue complète est disponible dans les travaux de Banks et al. (2008, 2007).

6.2.4 Validation et test de l'algorithme

L'algorithme développé dans ce travail de thèse est vérifié à l'aide de la fonction de Rosenbrock. Cette fonction, fréquemment utilisée comme test pour des problèmes d'optimisation mathématique, est une fonction non convexe, définie par l'équation suivante (Shi and Eberhart, 1999) :

$$f(x) = \sum_{j=1}^d 100(x_{j+1} - x_j^2)^2 + (1 - x_j)^2 \quad (6.4)$$

où $x = [x_1, \dots, x_d]$ est un vecteur de valeurs réelles de dimension d . L'objectif consiste à minimiser la fonction f , qui possède un minimum global $x = 1$ pour lequel la fonction vaut 0. La configuration utilisée pour les différents tests réalisés est présentée dans le Tableau 6-1.

| | d | x_{max} | $v_{t=0}$ | w | c_1 / c_2 |
|--------|-----|-------------------|--------------------------|-----------|-------------|
| Test 1 | 2 | $[-2,048, 2.048]$ | 0 | 0,72 | 1,193 |
| Test 2 | 2 | $[-2,048, 2.048]$ | $x_{max} \times U(0, 1)$ | 0,72 | 1,193 |
| Test 3 | 2 | $[-2,048, 2.048]$ | $x_{max} \times U(0, 1)$ | 0,9 – 0,4 | 1,193 |
| Test 4 | 10 | $[-2,048, 2.048]$ | 0 | 0,72 | 1,193 |
| Test 5 | 10 | $[-2,048, 2.048]$ | $x_{max} \times U(0, 1)$ | 0,72 | 1,193 |
| Test 6 | 10 | $[-2,048, 2.048]$ | $x_{max} \times U(0, 1)$ | 0,9 – 0,4 | 1,193 |

Tableau 6-1 : Configuration et initialisation employées pour les différents tests de l'algorithme PSO.

Pour chaque test, 20 particules sont employées, et la fonction objectif est évaluée 50 fois. La vitesse maximale d'une particule v_{max} est limitée par la taille de l'espace de recherche, soit $v_{max} = x_{max}$. De plus, lorsque qu'une particule sort de l'espace de recherche, elle est stoppée à la frontière et les composantes associées à sa vitesse sont annulées. Un total de 50 runs ($I_t = 50$) est réalisé pour chaque configuration.

La moyenne et l'écart-type de la valeur de la fonction objectif pour les différents tests de l'algorithme PSO sont présentés Tableau 6-2.

| $d = 2$ | | $d = 10$ | |
|---------|---------------------------------|----------|------------------|
| Test 1 | $8,66.10^{-4} \pm 5,74.10^{-3}$ | Test 4 | $11,74 \pm 8,02$ |
| Test 2 | $1,22.10^{-3} \pm 7,99.10^{-3}$ | Test 5 | $5,31 \pm 6,23$ |
| Test 3 | $2,40.10^{-4} \pm 1,61.10^{-3}$ | Test 6 | $6,42 \pm 10,96$ |

Tableau 6-2 : Résultats des différents tests de l'algorithme PSO.

Les résultats des tests sont globalement cohérents avec les résultats obtenus dans des conditions quasi-similaires par Liang et al. (2006) et Shi and Eberhart (1999). En 2 dimensions pour le test 3, les valeurs pour $x_{j=1}$ et $x_{j=2}$ sont respectivement comprises dans les gammes (0,9923, 1,1071) et (0,9844, 1,2259) au bout de 50 itérations, soit en accord avec la solution du problème.

Pour les tests en 10 dimensions, il apparaît que 50 évaluations de la fonction objectif (lors de l'emploi de 20 particules) ne sont pas suffisantes pour obtenir la convergence au problème d'optimisation de la fonction de Rosenbrock. Cependant, on remarque sur la Figure 6-3 d), e) et f), que 50 itérations permettent de réduire fortement la valeur de la fonction objectif ainsi que son écart-type.

Par ailleurs, de meilleurs résultats sont obtenus avec un coefficient d'inertie fixe, $w = 0,72$ pour le problème à 10 dimensions (test 5), alors qu'un coefficient d'inertie dynamique avec des valeurs décroissant linéairement de 0,9 à 0,4 permettent d'obtenir de meilleurs résultats en 2 dimensions. Ces tests mettent en évidence le fait que, comme nous l'avons souligné précédemment, la configuration optimale de l'algorithme dépend du problème d'optimisation traité.

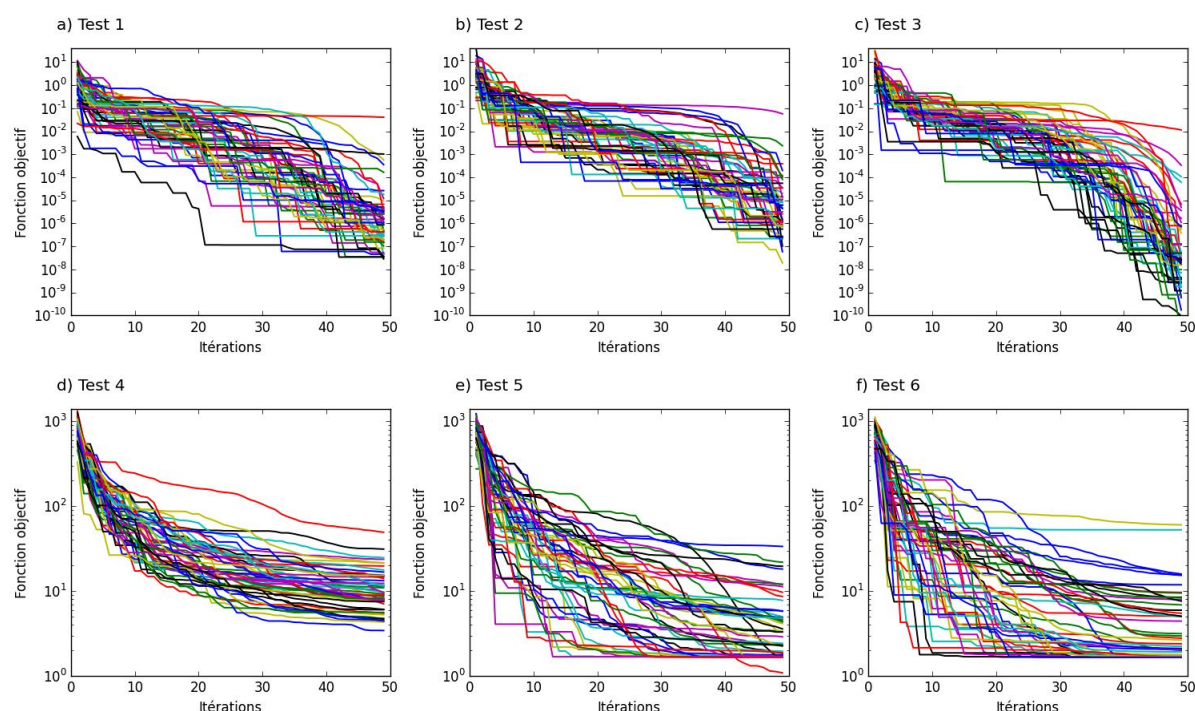


Figure 6-3 : Variation de la fonction objectif en fonction du nombre d'itérations pour différentes configurations de test de l'algorithme PSO (Attention : l'échelle des y est logarithmique).

6.3 Démarche d'optimisation du traitement

Dans cette partie, nous présentons la démarche mise en œuvre pour l'implémentation de l'algorithme PSO dans le cadre du problème d'optimisation d'un traitement *in situ* des eaux souterraines.

6.3.1 Optimisation d'un procédé de bio-traitement *in situ*

Il est clair que l'objectif d'un traitement en termes d'efficacité est spécifique au site étudié. Il dépend des caractéristiques du site, de l'usage futur ou actuel (présence d'un captage AEP en aval immédiat, auquel cas l'objectif de qualité s'impose de lui-même ou au contraire absence de tout usage sensible, ce qui autorise à envisager un objectif moins contraignant) ou encore du cadre réglementaire (installation classée en exploitation ou en cessation d'activité), ou encore des caractéristiques du projet d'aménagement (présence ou non de sous-sol, mise en place de mesures constructives de type vide sanitaire, ou d'une ventilation...).

Néanmoins, dans cette étude, plusieurs objectifs du problème d'optimisation du bio-traitement sont considérés afin d'apprécier leur impact sur le système étudié. Le premier concerne la minimisation de la masse de contaminants restant dans la zone source à la fin de la période de traitement (source résiduelle).

Nous avons signalé au chapitre 2 que les moyens à mettre en œuvre lors d'un traitement peuvent être différents selon que l'on considère la masse détruite ou la diminution de flux comme objectif d'efficacité. Par conséquent, la deuxième fonction objectif considérée concerne la minimisation du flux de contaminants émis par la zone source.

La troisième fonction objectif concerne la minimisation du temps nécessaire pour diminuer la concentration en contaminants dans les eaux souterraines en un point du domaine modélisé

pendant la période de traitement. Dans ce dernier cas, l'objectif du traitement consiste à couper la voie de transfert de la contamination par les eaux souterraines le plus rapidement possible.

Ainsi, la fonction objectif peut être définie comme (i) le pourcentage de masse de contaminants restant dans l'aquifère à la fin de l'opération de traitement ou (ii) le flux de contaminants émis par la zone source, ou (iii) le temps nécessaire pour obtenir une concentration en contaminants inférieure à une concentration limite en un point d'observation. Ces objectifs s'expriment mathématiquement par les relations suivantes :

$$\min F_m = \left(\frac{mass_{end}}{mass_0} \right) \times 100 \quad (6.5)$$

ou

$$\min F_J = J_{end} \quad (6.6)$$

ou

$$\min F_T = T \mid (C_{P_{obs}} < C_{lim}) \quad (6.7)$$

avec F_m le pourcentage de masse de contaminants restant dans l'aquifère en fin de traitement, $mass_0$ et $mass_{end}$ sont respectivement la masse totale de contaminants au début et à la fin du traitement. F_J est le flux de contaminants émis par la source à la fin de la période de traitement J_{end} . F_T est le temps nécessaire T pour obtenir une concentration en un point d'observation $C_{P_{obs}}$ inférieure à une concentration limite C_{lim} .

La localisation des puits d'injection du fluide de traitement n et les débits d'injection $Q_{n,inj}$ associés à chaque puits n sont les variables de décision du problème d'optimisation. Les contraintes associées à l'optimisation du problème décrit ci-dessus sont les suivantes :

$$X_n^{min} \leq X_n \leq X_n^{max}, n = 1, 2, \dots, N_w \quad (6.8)$$

$$Y_n^{min} \leq Y_n \leq Y_n^{max}, n = 1, 2, \dots, N_w \quad (6.9)$$

$$\|(X, Y)_m (X, Y)_{m+1}\| \geq D_{min}, \forall m \in n = 1, 2, \dots, N_w \quad (6.10)$$

$$Q_{n,inj}^{min} \leq Q_{n,inj} \leq Q_{n,inj}^{max}, n = 1, 2, \dots, N_w \quad (6.11)$$

$$\sum_{n=1}^{N_w} Q_{n,inj} = \sum Q_{pump}, n = 1, 2, \dots, N_w \quad (6.12)$$

où l'équation (6.8) et l'équation (6.9) donnent un ensemble de contraintes qui spécifie que la localisation en X et en Y d'un puits n doit être comprise entre des limites inférieures et supérieures spécifiées (X_n^{min}/Y_n^{min} et X_n^{max}/Y_n^{max}). Une contrainte de distance minimale D_{min} entre deux puits a été incorporée à partir de l'équation (6.10) afin d'assurer une configuration de localisation des puits valide. L'équation (6.11) indique que le débit d'injection d'un puits n doit être compris entre des

limites inférieure et supérieure spécifiées (Q_j^{min} et Q_j^{max}). Afin de maintenir l'équilibre hydraulique de la nappe, les débits des ouvrages d'injection et de pompage sont maintenus identiques par le biais de la contrainte exprimée à l'équation (6.12), (dans notre système, les débits de pompage seront considérés comme fixes et connus *a priori*).

Les équations (6.5) et (6.6), combinées aux contraintes données aux équations (6.8)-(6.12), constituent le modèle d'optimisation des traitements par biodégradation *in situ* des eaux souterraines proposé dans cette étude. Afin de trouver les solutions optimales à un tel problème d'optimisation, nous présentons dans la partie suivante son implémentation dans l'algorithme d'optimisation par essaim de particules.

6.3.2 Etapes de l'algorithme

Notre implémentation de PSO a été réalisée pour le calcul en parallèle à l'aide de la norme MPI³⁹ (Message Passing Interface). L'ensemble des calculs a été réalisé avec un cluster de 20 processeurs. L'algorithme, présenté Figure 6-4, expose les étapes de l'algorithme PSO pour la minimisation des fonctions objectifs présentées au paragraphe précédent. Les principales étapes sont décrites en détail ci-dessous :

- Etape 1. Dans la première étape, les valeurs du coefficient d'inertie maximal w_{max} et minimal w_{min} , des coefficients de confiance c_1 et c_2 , du nombre de particules N_p et du nombre d'évaluation de la fonction objectif I_t sont fixées. Nous avons utilisé un nombre de particules égal au nombre de processeurs dont nous disposons. Le coefficient d'inertie est dynamique, et varie linéairement suivant l'équation (6.3) de 1,2 à 0,4. Les coefficients de confiance ont été fixés à 0,9. Le nombre total d'itérations est de 50, ce qui permet d'obtenir une diminution satisfaisante de la fonction objectif, tout en permettant de conserver des temps de calcul raisonnables. Le choix de la configuration employée provient des résultats de différents tests réalisés afin de déterminer les paramètres de l'algorithme optimum pour notre cas d'étude.
- Etape 3. La position des particules $x_{i,j}(t)$ est initialisée aléatoirement dans l'espace de recherche suivant une distribution uniforme $U, \forall j \in [1, \dots, d], \forall i \in [1, \dots, N_p]$.
- Etape 4. Les contraintes établies aux équations (6.10) et (6.12) sont vérifiées de manière à s'assurer que la distance minimale entre deux puits est inférieure à la distance minimale D_{min} , et que la somme des débits d'injection est égale à la somme des débits de pompage. La contrainte sur la distance minimale entre deux puits, permet d'introduire une configuration appropriée de l'espace de recherche pour les solutions générées afin d'optimiser des variables discrètes dans un espace continu. Cette technique, fréquemment utilisée (Banks et al., 2008, 2007), permet d'éviter que deux puits ne se retrouvent dans une même maille du domaine modélisé.
- Etape 5. La vitesse des particules $v_{i,j}(t)$ est initialisée à 0,1 fois la vitesse tirée aléatoirement dans l'espace de recherche suivant une distribution uniforme $U, \forall j \in [1, \dots, d], \forall i \in [1, \dots, N_p]$.

³⁹ Bibliothèque de fonctions permettant d'exploiter des ordinateurs distants ou multiprocesseurs par passage de message.

PSO pour l'optimisation d'un bio-traitement *in situ*

```

1  $w_{max} = 0,9$  ;  $w_{min} = 0,4$  ;  $c_1 = c_2 = 0,9$  ;  $I_t = 50$  ;  $N_p = 20$ 
2  $t = 0$ 
3 Initialiser  $x_{i,j}(t)$  :  $x_{i,j}(t) \sim U(l_j, u_j), \forall j, \forall i$ 
4 Vérifier les contraintes exprimées aux équations (6.10) et (6.12)
5 Initialiser  $v_{i,j}(t)$  :  $v_{i,j}(t) \sim (U(l_j, u_j) \times 0,1), \forall j, \forall i$ 
6 Evaluer la fonction objectif,  $F_{m/c}(x_i(t)), \forall i$ 
7  $x_i^{pbest}(t) = x_i(t), \forall i$ 
8 while  $t < T$  do
9   Calculer  $w$  suivant l'équation (6.3)
10   $i = 0$ 
11  while  $i < N_p$  do
12    Déterminer  $x_j^{gbest}$ 
13     $i = i + 1$ 
14  end while
15   $j = 0$  ;  $i = 0$ 
16  while  $i < N_p$  do
17    while  $j < d$  do
18      Calculer  $v_{i,j}(t + 1)$  suivant l'équation (6.2)
19      if  $v_{i,j}(t + 1) > v_{max}$  then
20         $v_{i,j}(t + 1) = v_{max}$ 
21      end if
22      Calculer  $x_{i,j}(t + 1)$  suivant l'équation (6.1)
23      Vérifier les contraintes exprimées aux équations (6.10) et (6.12)
24      if  $x_{i,j}(t + 1) < l_j$  then
25         $x_{i,j}(t + 1) = l_j$  ;  $v_{i,j}(t + 1) = 0$ 
26      elif  $x_{i,j}(t + 1) > u_j$  then
27         $x_{i,j}(t + 1) = u_j$  ;  $v_{i,j}(t + 1) = 0$ 
28      end if
29       $j = j + 1$ 
30    end while
31    Evaluer la fonction objectif,  $F_{m/c}(x_i(t + 1))$ 
32    if  $F_{m/c}(x_i(t + 1)) < F_{m/c}(x_i^{pbest}(t))$  then
33       $x_i^{pbest}(t + 1) = x_i(t + 1)$ 
34    end if
35     $i = i + 1$ 
36  end while
37   $t = t + 1$ 
38 end while

```

Figure 6-4 : Algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO) appliqué au problème d'optimisation d'un bio-traitement *in situ*

- Etape 6. La valeur de la fonction objectif est calculée pour chaque particule en faisant appel aux outils de simulation utilisés dans notre étude de modélisation, MODFLOW-2000 (Harbaugh et al., 2000) et PHT3D (Prommer et al., 2001).
- Etape 7. La meilleure position de chaque particule est initialisée avant que le processus d'optimisation ne commence avec : $x_i^{pbest}(t) = x_i(t), \forall i$.
- Etape 8. Début des itérations d'optimisation.
- Etape 9. La valeur du coefficient d'inertie est mise à jour à chaque itération suivant l'équation (6.3).
- Etape 12. La meilleure position x_j^{gbest} parmi les particules de l'essaim est recherchée. La topologie appelée *version globale (gbest)* est employée, i.e., que chaque particule est reliée à toutes les autres.
- Etape 18. La nouvelle vitesse des particules est calculée suivant l'équation (6.2).
- Etape 20. Si la vitesse de la particule est supérieure à la vitesse maximale, alors la vitesse est fixée à la vitesse maximale v_{max} . Après une série de tests, la vitesse maximale a été fixée 0,5 fois la taille de l'espace de recherche de la particule x_{max} .
- Etape 22. La nouvelle position des particules est calculée suivant l'équation (6.1).
- Etape 23. Les contraintes exprimées aux équations (6.10) et (6.12) sont vérifiées.
- Etape 24-26. Si la particule sort de l'espace de recherche, elle est stoppée à la frontière, et les composantes associées à sa vitesse sont annulées.
- Etape 31. La valeur de la fonction objectif est évaluée pour chaque particule en parallèle.
- Etape 32-34. La meilleure position de chaque particule $x_i^{pbest}(t)$ est mise à jour si la nouvelle valeur de la fonction objectif $F_{m/c}(x_i(t+1))$, est meilleure que celle à la position précédente $F_{m/c}(x_i(t))$.

L'algorithme stoppe lorsque le nombre maximal d'itérations est atteint.

6.4 Optimisation de la conception d'un procédé de traitement

La démarche développée a été appliquée pour l'optimisation de la conception du scénario de traitement 2 présenté au chapitre 5.

6.4.1 Variables de contrôle

Les variables de contrôle du problème d'optimisation sont la localisation en X et en Y des 12 puits ($N_w = 12$), ainsi que les débits d'injection du fluide de traitement associés à ces puits. Au total, le problème d'optimisation comporte 36 variables ($d = 36$).

L'espace de recherche pour le positionnement des puits est présenté Figure 6-5 ($68\text{ m} \leq X \leq 110\text{ m}$ et $30\text{ m} \leq Y \leq 85\text{ m}$). La distance minimale D_{min} entre deux puits d'injection est de 4 m. Cette distance permet, d'une part, de prévenir le fait que deux puits d'injection ne se retrouvent dans la même maille du modèle et, d'autre part, que les débits soient trop faibles en relation avec les interférences entre ces deux puits. Cette distance dépend donc aussi de la conductivité hydraulique moyenne du site.

Lors de la réalisation du scénario de traitement n°2, un débit total de pompage de $18\text{ m}^3/\text{j}$ a été considéré (cf. chapitre 5). Cela correspond à un débit moyen d'injection par puits de $1,5\text{ m}^3/\text{j}$. Afin de

permettre une variation du débit d'injection, le débit maximal $Q_{n,inj}^{max}$ autorisé est de 2 m³/j, et le débit minimal $Q_{n,inj}^{min}$ de 0 m³/j. Au vu des faibles conductivités hydrauliques des formations géologiques rencontrées, les résultats de simulation, ainsi que les observations faites sur le terrain, mettent en évidence que la capacité physique d'injection ne peut pas excéder 2 m³/j.

Le scénario de traitement avant optimisation, tel qu'il est présenté Figure 6-5, nommé par la suite, cas de référence, est utilisé pour la comparaison des résultats.

6.4.2 Fonction objectif

Généralement, les gestionnaires de l'environnement sont davantage préoccupés par une contamination en benzène qu'en toluène, éthylbenzène et xylènes (TEX) en raison de sa toxicité élevée. En outre, pendant le traitement, les concentrations en TEX peuvent atteindre plus rapidement leurs concentrations réglementaires⁴⁰ respectives (700, 300 et 500 µg/L) que le benzène (de 1 µg/L). Par conséquent, dans notre étude, les concentrations dans les eaux souterraines et les quantités dans la zone source en benzène ont été considérées comme objectif du problème d'optimisation du procédé de traitement.

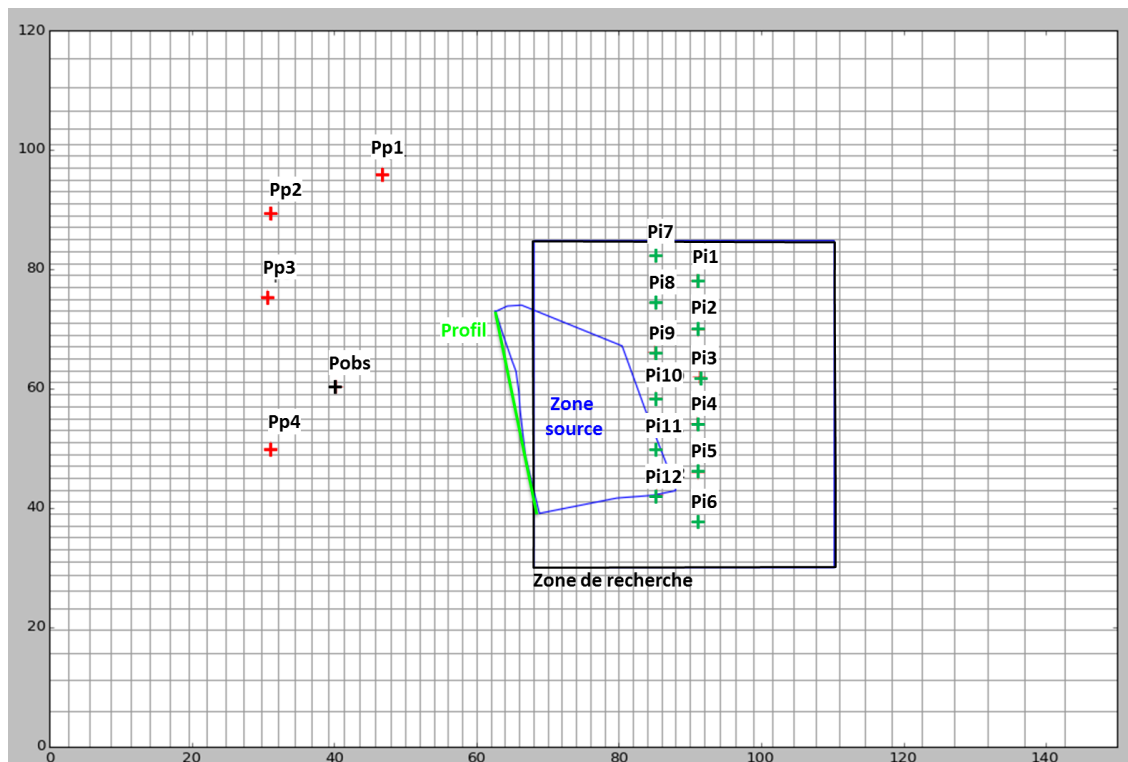


Figure 6-5 : Localisations de la zone de recherche du positionnement optimal des puits d'injection (en noir), des puits de pompage (en rouge), des puits d'injection *a priori* (en vert), de la zone source (en bleu), du puits d'observation (en noir) et du profil d'observation (en vert).

Le premier objectif à minimiser ($\min F_m$) concerne la diminution de la masse de benzène dans la zone source, présentée Figure 6-5. Cette zone englobe les quatre termes source pris en compte lors de la calibration du modèle historique (cf. chapitre 4). La diminution de la masse de benzène est mesurée en fin de traitement, après que l'injection du fluide de traitement soit stoppée.

⁴⁰ Selon la norme de l'OMS relatives à la qualité de l'eau.

Sur le cas de référence, on observe des résultats similaires entre le flux sortant et la concentration maximale sur le profil situé en aval direct de la zone source (Figure 6-6). Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser la concentration, paramètre plus parlant qu'un flux, pour exprimer les résultats. Soulignons que ce comportement n'est pas généralisable, et ne sera valable que sur ce site. Par conséquent, la concentration maximale en benzène le long du profil, situé en aval immédiat de la zone source (cf. Figure 6-5) représente le second objectif à minimiser ($\min F_C = C_{end}$). La position le long du profil de la concentration maximale en benzène peut évoluer ; par conséquent l'objectif consiste ici à concevoir le traitement de manière à minimiser la concentration maximale à l'aval de la zone source. Afin de tenir compte de « l'effet rebond » des concentrations qui peut être rencontré lors de l'arrêt du traitement, la concentration en benzène à minimiser est mesurée 4 ans après la fin de la période de traitement. Comme déjà évoqué au chapitre 5, la période de 4 ans a été considérée pour tenir compte de la surveillance environnementale mise en œuvre dans le cadre du bilan quadriennal (cf. Annexe 2 de la circulaire du 8 février 2007 relative aux modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués).

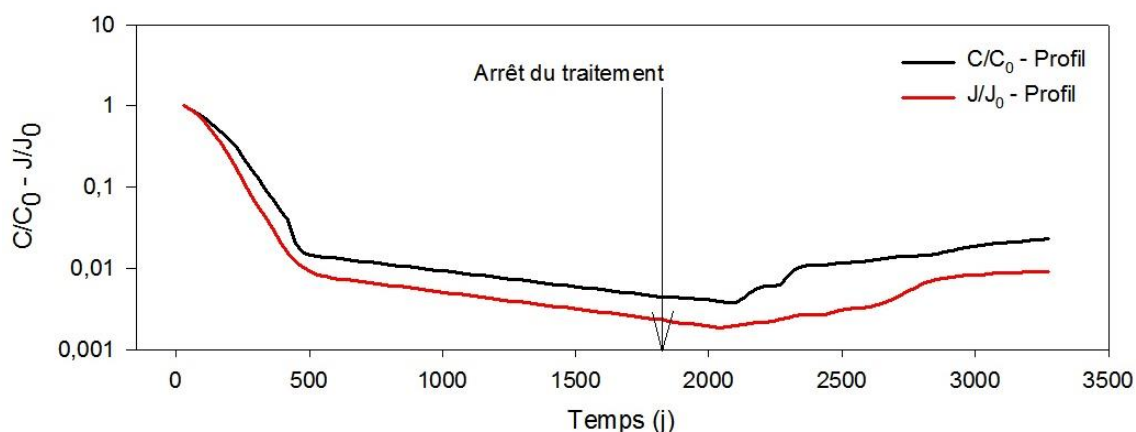


Figure 6-6 : Concentrations maximales relatives et flux relatif en benzène en fonction du temps, mesurés sur le profil situé en aval direct de la zone source pour le cas de référence.

Afin d'optimiser le traitement de manière à minimiser les concentrations en benzène en limite de site pendant la phase de traitement, le troisième objectif considéré ($\min F_T$) consiste à minimiser le temps nécessaire pour obtenir une concentration en benzène inférieure à 1 $\mu\text{g/L}$ au point d'observation P_{obs} .

NB : La concentration de 1 $\mu\text{g/L}$ a été considérée en référence à la norme de l'OMS pour la concentration en benzène dans les eaux potables. Cependant en raison de la forte incertitude sur la quantité de contaminants en zone source évoquée à l'issue de la calibration du modèle (cf. chapitre 4) cette valeur n'est pas considérée ici dans l'absolu mais en relatif comme élément de comparaison. Il faut aussi souligner que cette valeur ne constitue pas nécessairement un objectif de dépollution, puisqu'elle s'applique à des eaux de consommation. L'objectif de concentration à un point donné dépend donc de l'usage qui est fait de cette ressource en eau.

6.4.3 Résultats d'optimisation

6.4.3.1 Performance de l'algorithme

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'optimisation obtenus en considérant les trois objectifs à minimiser cités précédemment. Afin de faciliter la lecture, l'objectif minimisé ($\min F_m$)

correspondant à la diminution de la quantité de benzène dans la zone source sera nommé sous le vocable « minimisation de F_m », l'objectif minimisé ($\min F_C$) correspondant à la concentration maximale en benzène le long du profil situé en aval immédiat de la zone source nommé « minimisation de F_C » et, de la même façon l'objectif minimisé ($\min F_T$) temps nécessaire pour obtenir une concentration en benzène inférieure à 1 $\mu\text{g/L}$ au point d'observation P_{obs} sera transformé en « minimisation de F_T ».

La variation de la fonction objectif en fonction du nombre d'itérations pour les trois objectifs à minimiser est présenté Figure 6-7 pour le meilleur essai de l'algorithme PSO. La valeur spécifiée à l'itération 0 correspond à la valeur obtenue avec le cas de référence.

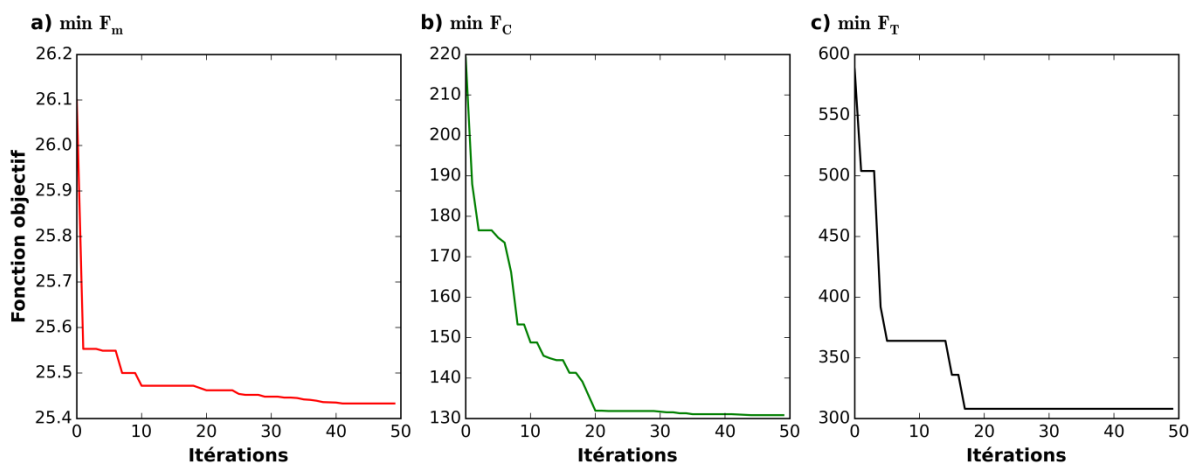


Figure 6-7 : Variation de la fonction objectif en fonction du nombre d'itérations a) lors de la minimisation de F_m (%), b) lors de la minimisation de F_C ($\mu\text{g/L}$) et c) lors de la minimisation de F_T (j).

On remarque sur la Figure 6-7 que la valeur aléatoire des variables de contrôle obtenue à la première itération permet de diminuer fortement la fonction objectif. Par la suite, notamment dans le cas de la minimisation de F_m , la diminution de la fonction objectif est plus faible. Cela montre que la minimisation de F_C est davantage sensible aux variations du positionnement des puits et des débits que de la minimisation de F_m . La minimisation de F_T n'évolue plus au-delà de 20 itérations environ. La fonction objectif est dans ce cas une variable discrète (le temps), et par conséquent moins sensible aux faibles variations de valeurs des variables de contrôle. Par ailleurs, la reproductibilité des essais (résultats non présentés) est plus marquée pour la minimisation de F_C , ce qui traduit une plus forte contrainte du problème d'optimisation vis-à-vis de cet objectif.

Bien qu'aucune théorie ne permette de garantir l'atteinte de la solution optimale lors d'une optimisation par essaim de particules, les résultats obtenus sont globalement satisfaisants au vu des moyens numériques à notre disposition.

6.4.3.2 Analyse des résultats

La comparaison détaillée des résultats d'optimisation du traitement est présentée dans le Tableau 6-3 et la Figure 6-8.

La minimisation de F_m permet de diminuer de 0,7 % la quantité restante de benzène en zone source à l'issue de la phase de traitement. Cette diminution, relativement faible permet néanmoins de diminuer les concentrations en benzène dans les eaux souterraines en aval direct de la zone source 4 ans après la fin du traitement (de 21 % par rapport au cas de référence). Ces résultats mettent en

évidence que sur ce site, une faible diminution de la masse de contaminants peut entraîner une diminution plus marquée du flux de polluant. Ces résultats sont cohérents avec les observations de DiFilippo and Brusseau (2008), qui indiquent qu'en présence d'un milieu hétérogène et d'un transfert de masse non-idéal (ce qui est le cas sur le site étudié), un degré significatif de la réduction du flux peut être enregistré, alors que l'élimination de la masse est relativement modeste.

| | | Unité | Cas de référence | min F_m | min F_C | min F_T |
|---|------------------------------------|---------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\frac{mass_{end}}{mass_0}$ | Fin de traitement | (%) | 26,1 | 25,4 | 25,6 | 30,1 |
| $C_{end}^{max}(Pro)$ | 4 ans après arrêt du traitement | ($\mu\text{g/L}$) | 219,2 | 173,1 | 130,8 | 463,2 |
| Temps pour $C(P_{obs}) < 1 \mu\text{g/L}$ | | (j) | 588 | 392 | 504 | 308 |

Tableau 6-3 : Quantité restante de benzène en zone source à la fin de la période de traitement, $mass_{end}/mass_0$, et concentration en benzène dans les eaux souterraines 4 ans après la fin du traitement le long du profil $C_{end}^{max}(Pro)$ obtenues pour le cas de référence, la minimisation de F_m et la minimisation de F_C .

La minimisation de F_C entraîne une diminution de 24 % de la concentration maximale en benzène dans les eaux souterraines en aval direct de la zone source 4 ans après la fin du traitement par rapport à la minimisation de F_m (et de 40 % par rapport au cas de référence). Par contre, la masse de benzène résiduelle à la fin du traitement est dans ce cas légèrement plus élevée (25,6 % lors de la minimisation de F_C et 25,4 % lors de la minimisation de F_m). Ainsi il apparaît possible de diminuer davantage le flux de contaminants émis par la source, tout en étant moins efficace sur la diminution de la masse de benzène restante en zone source.

La minimisation de F_T permet de diminuer de 280 jours (soit de plus de 9 mois) le temps nécessaire pour obtenir une concentration en benzène inférieure à $1 \mu\text{g/L}$ au point d'observation P_{obs} par rapport au cas de référence, et de 84 jours ce délai par rapport aux résultats obtenus lors de la minimisation de F_m . Cependant, la masse de benzène résiduelle à la fin de la période de traitement est supérieure de 13 % à celle du cas de référence, et de près de 16 % à celle obtenue lors de la minimisation de F_m . De plus nous constatons sur la Figure 6-8 b) une remontée significative des concentrations en benzène à partir du jour 2 500 en aval direct de la zone source. Par conséquent, dans le cas où cet objectif est considéré alors il peut être nécessaire d'augmenter les temps de traitement afin de prendre en compte l'impact plus faible du procédé de traitement sur la réduction de la quantité de benzène en zone source, et l'effet rebond des concentrations en benzène dans les eaux souterraines que cela peut entraîner.

Par ailleurs, pour les trois scénarios d'optimisation étudiés 4 ans après l'arrêt du traitement, les concentrations en benzène mesurées en un point d'observation situé en limite de site (P_{obs}), ne montrent pas d'évolution (cf. Figure 6-8 c)). Cependant, on note sur la Figure 6-8 b) qu'après l'arrêt du traitement, les concentrations en benzène augmentent en aval direct (au niveau du profil). Comme sur ce site l'écoulement est lent et que l'on enregistre une importante rémanence de l'oxygène dans le milieu (résultats non présentés), il n'est pas exclu que les concentrations remontent en P_{obs} . Ces résultats montrent qu'il est indispensable de tenir compte du temps de retour à l'équilibre du système (disparition de l'oxygène et remobilisation des contaminants) pour juger de l'efficacité du traitement. Il semble important de noter, qu'en contexte réactif, le temps de retour à l'équilibre peut être long.

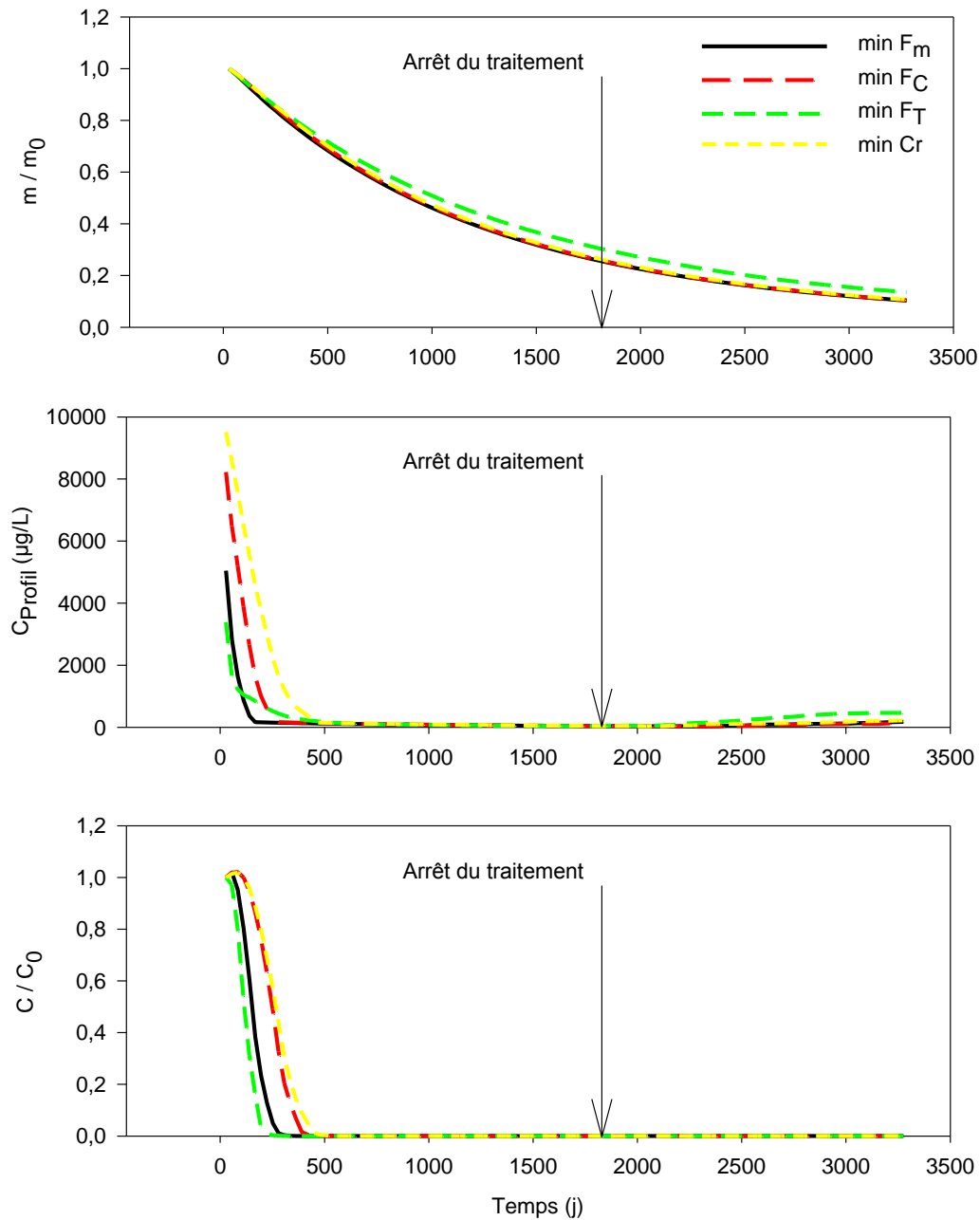


Figure 6-8 : a) Masse relative de benzène en zone source, b) concentration maximale en benzène dans les eaux souterraines le long du profil situé à l'aval de la zone source et c) concentration relative en benzène dans les eaux souterraines en P_{obs} en fonction du temps estimées par le modèle lors de l'optimisation du procédé suivant 3 objectifs différents.

6.4.4 Design optimal

La localisation des puits et les débits d'injection optimisés dans le cas des trois objectifs de minimisation investiguée est présentée Figure 6-9. Les panaches d'oxygène (au jour 700) résultants des différentes configurations du procédé de traitement sont également présentés Figure 6-9.

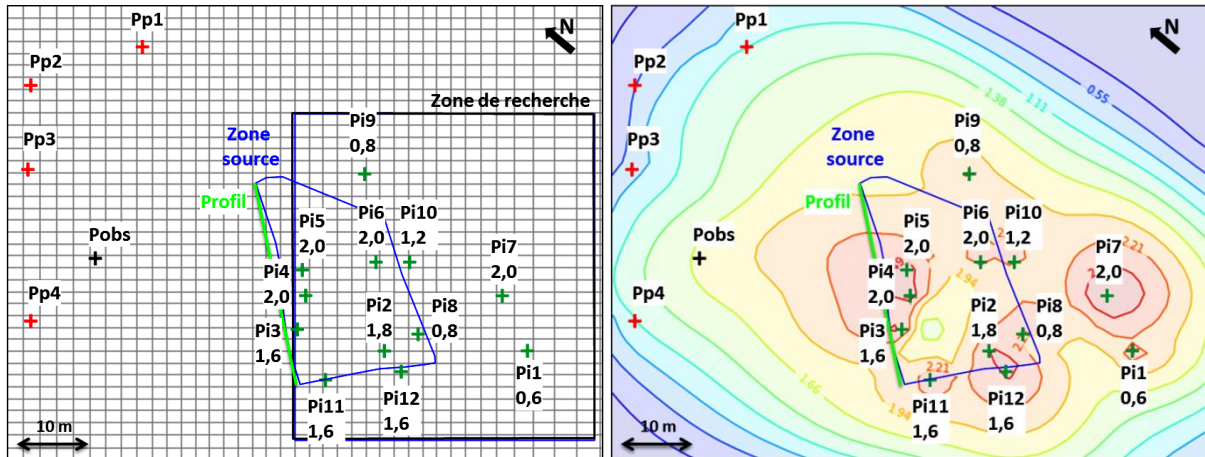
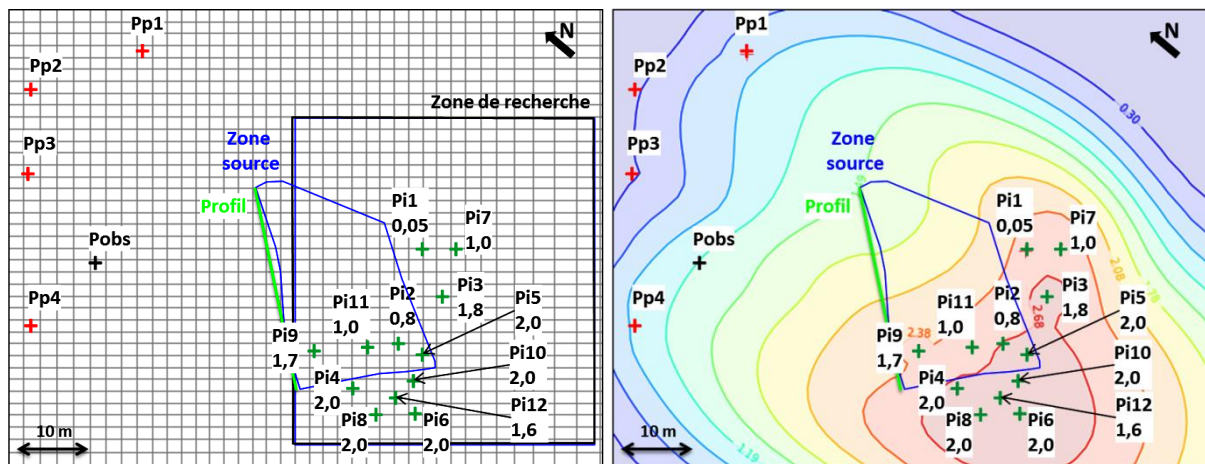
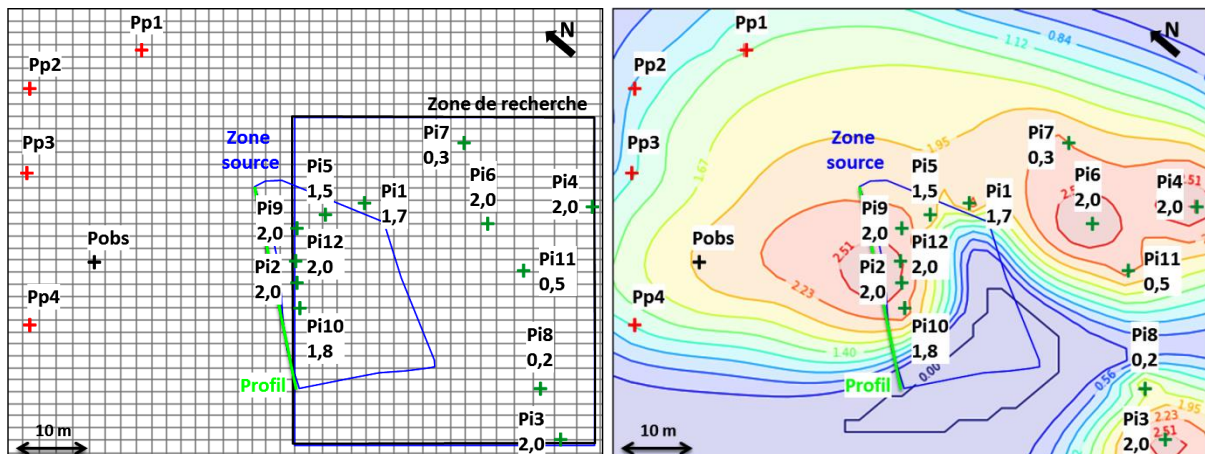
a) $\min F_m$ b) $\min F_c$ c) $\min F_T$ 

Figure 6-9 : Positionnement des puits, débits d'injection et panache d'oxygène à l'issue du processus d'optimisation dans le cas de la minimisation de F_m (a), de la minimisation de F_c (b) et de la minimisation de F_T (c). Les concentrations en oxygène au jour 700 sont renseignées en mmol/L d'oxygène.

Lorsque l'objectif d'optimisation concerne la minimisation de F_m , le positionnement des puits le plus favorable se situe aux abords et au droit de la zone source. Le panache d'oxygène qui en résulte est

relativement homogène au droit de la zone source. Il est clair que, dans ce cas, la biodégradation est favorisée au niveau de la zone source, de manière à accélérer le processus de dissolution en déplaçant l'équilibre fraction en phase huileuse/phase aqueuse du benzène.

La localisation des puits d'injection qui favorise la minimisation de F_C se situe principalement dans le secteur où la conductivité hydraulique au droit de la zone source est la plus faible (cf. Figure 6-9 b)). A l'issue du traitement, la source résiduelle en benzène se trouve principalement dans cette zone. Par conséquent, afin de minimiser la concentration en benzène dans les eaux souterraines en aval direct de la zone source 4 ans après l'arrêt du traitement, l'oxygène est principalement injecté au niveau de la source résiduelle.

Dans le cas où l'objectif concerne la minimisation de F_T , la configuration la plus favorable est celle où les puits sont situés dans la zone de plus forte conductivité hydraulique, de manière à traiter la zone où le flux de benzène est le plus important au début du traitement.

En ce qui concerne les débits d'injection, on remarque pour l'objectif qui concerne la minimisation de F_C , qu'il semble possible de supprimer le forage Pi1, dont le débit optimisé est quasiment nul. Lors de la minimisation de F_T , 3 ouvrages possèdent des débits faibles, et il est possible que leurs suppressions n'aient que peu d'effet sur les résultats.

Il apparaît que l'approche d'optimisation par PSO est convaincante et semble suivre une logique claire. En effet, la méthode permet de gérer des variables complexes (position des puits et débits d'injection) ce qui n'aurait probablement pas été évident à réaliser par dire d'expert. L'approche suivie permet également d'argumenter les choix proposés pour le design du dispositif.

6.5 Conclusion

Les résultats d'optimisation obtenus avec l'algorithme PSO développé apparaissent satisfaisants. Il est possible que les variables de contrôles, et notamment la localisation des puits, soient suffisamment contraintes pour que, malgré l'importante dimension du problème d'optimisation traité ($d = 36$), les résultats soient satisfaisants.

L'optimisation de l'efficacité du traitement a été examinée dans cette étude à partir de trois objectifs différents à minimiser :

- La quantité résiduelle de benzène en zone source au terme du traitement ($\min F_m$).
- La concentration maximale en benzène dans les eaux souterraines le long d'un profil situé en aval direct de la zone source 4 ans après l'arrêt du traitement ($\min F_C$).
- Le temps nécessaire pour réduire la concentration en benzène dans les eaux souterraines en limite de site (P_{obs}) à 1 $\mu\text{g/L}$ ($\min F_T$).

Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la masse en benzène est peu différente selon les fonctions objectifs considérées (cf. Figure 6-8 a)). Il semble donc, qu'avec les hypothèses de travail retenues, la diminution de la masse sur le site étudié dépend plus du temps que de la position des forages. *A contrario*, on remarque des différences significatives de la concentration en benzène au niveau du profil situé en aval direct de la zone source. Par conséquent, il apparaît que sur ce site, la réduction du flux de contaminants émis est plus efficace que l'élimination de la masse de contaminants en zone source.

Cependant, les fonctions objectif, telles qu'elles ont été formulées dans ces travaux ne permettent pas de couper le flux de benzène rapidement tout en étant sûr qu'il n'y ait pas, à l'issue de la phase

de traitement, de valeur supérieure à la concentration limite en P_{obs} (ce qui n'est pas le cas ici lorsque la minimisation de F_T est considérée). Par conséquent, les résultats des travaux mis en œuvre nous indiquent que pour perfectionner la définition de la fonction objectif d'optimisation il pourrait être intéressant de :

1. Déterminer le flux (constant) qui permet, à l'issue de la phase de traitement, et une fois le milieu revenu à des conditions initiales (*i.e.* en absence d'oxygène dans le milieu), d'être sûr que les concentrations en P_{obs} (ou de manière générale en un point sur un profil à cette distance) ne seront pas supérieures à la concentration limite.
2. Déterminer le scénario qui permet de minimiser le temps nécessaire pour atteindre ce flux.

Ce dernier point souligne la difficulté inhérente de la définition de la fonction objectif dans un tel contexte. En effet, en présence de réactifs (ici l'oxygène), et dans un contexte d'écoulements lents, la rémanence de l'oxygène peut conduire à des effets complexes sur les concentrations à l'aval sur des durées importantes. Soulignons à ce propos que les schémas proposés nécessiteraient une analyse plus approfondie de la rémanence réelle de l'oxygène sur site avant de valider complètement les résultats⁴¹.

Dans cette situation l'utilisation de l'approche PSO présente un avantage ; elle permet de définir tout type de fonction objectif et d'obtenir des résultats dans des temps raisonnables. Il est donc possible de comparer plusieurs fonctions objectif, et d'avoir ainsi une meilleure compréhension du système étudié.

⁴¹ Ce point n'a pas pu être analysé précisément car sur le site aucun point du panache n'a présenté de concentrations significatives en oxygène suite au traitement.

Chapitre 7 Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse a consisté à proposer des outils et méthodes permettant d'utiliser la modélisation pour faciliter le choix, l'optimisation et le suivi de procédés de traitement biologique *in situ*.

Cet objectif a été abordé dans la perspective d'un transfert des résultats vers l'opérationnel, en répondant aux besoins formulés par des entreprises telles que TOTAL et SERPOL. Les conclusions du travail réalisé peuvent être récapitulées en trois points relatifs à :

- L'aspect méthodologique.
- L'apport de l'application sur site réel.
- La modélisation comme un outil d'aide à la décision.

Aspect méthodologique

Des outils et méthodes ont été proposés pour chaque étape du travail. Nous les récapitulons ici, en soulignant leurs avantages et leurs limites, dans une perspective d'utilisation opérationnelle.

Construction du modèle

Le choix des éléments structurels du modèle sont contraints par l'état de connaissance des processus en présence sur le site, le respect du principe de parcimonie et par la quantité et la fiabilité des données de conditionnement.

Dans nos travaux, des simplifications du modèle conceptuel ont dû être réalisées, à cause du manque de données. Comme le précise Kitanidis (2015), il apparaît important de mettre l'accent sur la collecte de davantage de données, l'acquisition de données de meilleure qualité, ainsi que sur leurs correctes assimilations, afin d'améliorer toute démarche de modélisation.

Ce point peut par exemple être illustré par le fait que les données issues de sites pollués font fréquemment apparaître d'importantes variations saisonnières des concentrations, mais également l'absence de tendance exprimée sur le long terme. Nos résultats suggèrent que la variabilité temporelle des données de concentration pourrait être liée à l'aspect transitoire de l'écoulement, et notamment de changement de direction saisonnière, comme cela a été montré par Prommer et al. (2002). Ces éventuels changements de direction, s'ils ne sont pas pris en compte, induisent une surestimation de la dispersivité transversale comme cela a été constaté au cours de cette étude. Dans ce contexte, une mesure en continu des hauteurs piézométriques et des mesures directes de l'infiltration devrait permettre une meilleure qualité de modélisation.

La définition du schéma de paramétrisation, de la taille de la grille, et de la discrétisation temporelle sont, dans l'approche proposée, réfléchies de manière à garantir un temps de calcul compatible avec l'utilisation du modèle pour une calibration automatique, la quantification des incertitudes et l'optimisation des procédés. Par conséquent certains choix doivent être faits en fonction du facteur limitant que sont les ressources informatiques à disposition, et sont bien évidemment discutables. En outre, la variabilité spatiale des propriétés hydrauliques est souvent sous-estimée dans un modèle numérique d'écoulement, en raison du schéma de paramétrisation du problème inverse, ou même en raison de la discrétisation spatiale du modèle. Cette approche est sous-tendue par la question de la mise à l'échelle des paramètres du monde réel afin de générer une dimension du vecteur de paramètre de taille raisonnable dans le modèle. Si cette question fait débat depuis de nombreuses décennies, elle ne peut être résolue sur un site opérationnel. C'est dans ce cadre que nous avons opté pour des stratégies classiques : l'emploi de points pilotes pour définir le champ de conductivité

hydraulique, et de différentes zones pour représenter l'hétérogénéité de la distribution des contaminants afin d'améliorer ainsi la description complexe de l'hétérogénéité des milieux souterrains.

Calibration du modèle

L'outil utilisé dans ce travail de thèse pour la résolution du problème inverse est un algorithme d'optimisation basé sur la méthode de Gauss-Marquart-Levenberg (PEST). Nous avons vu que si cette méthode est relativement efficace en terme de temps de calcul, elle ne garantit pas le fait de trouver systématiquement la solution optimale au problème. Par conséquent, nous avons testé différentes approches de régularisation, celles-ci consistant à rendre le problème d'estimation des paramètres mieux déterminé, de façon à guider le modèle vers la solution optimale. Il apparaît que l'utilisation d'une régularisation de Tikhonov, et dans une moindre mesure une régularisation TSVD⁴², permet d'améliorer le processus de calibration. En effet la régularisation de Tikhonov, en plus de réduire les problèmes de non-unicité, autorise une variation des paramètres (lorsque cela est nécessaire) tout en garantissant l'estimation d'un jeu de paramètres vraisemblable. En revanche, il semble important de préciser qu'au cours du processus d'optimisation, les paramètres insensibles aux données de conditionnement vont avoir tendance à adhérer à l'information incorporée *a priori* incorporée lors de l'utilisation d'une régularisation de Tikhonov. Cela ne signifie pas que l'information *a priori* était pertinente, mais doit plutôt être interprétée comme une conséquence de l'influence des contraintes de régularisation.

Par ailleurs, l'utilisation d'une régularisation de Tikhonov introduit la définition d'une fonction objectif cible. Cette dernière permet, en tenant compte des erreurs de mesures sur les données d'observations et du bruit structurel (qui est difficilement quantifiable sur des exemples réels), d'éviter le sur-ajustement des paramètres, ou une tentative de compensation de l'erreur structurelle.

La définition de la fonction objectif est apparue être un aspect important lors de l'utilisation de PEST. En effet, il semble indispensable de définir la fonction objectif de manière à ce que toutes les données de conditionnement soient « visibles » et cela est un challenge lorsque l'on utilise des données de concentrations en contaminants qui présentent de fortes amplitudes. Après avoir testé différentes approches, une transformation racine carré s'est avérée être la plus adaptée dans notre cas d'étude. D'autres auteurs utilisent des transformations logarithmiques, ou d'autres lois puissance, montrant ainsi que cet aspect est potentiellement dépendant du site. Aussi, ce point ne peut être défini *a priori*, et fait donc partie de l'analyse détaillée qui doit être menée lors du processus de calibration.

Même si la calibration automatique permet l'application d'une méthode mathématique de calage rigoureuse, certains aspects restent subjectifs, comme l'attribution des poids aux observations, et l'estimation des erreurs structurelles lors du choix d'une valeur cible de la fonction objectif.

Enfin, l'utilisation de PEST ne permet pas de définir ou de modifier les éléments structurels du modèle. Par conséquent, les éléments conceptuels majeurs doivent être validés par une procédure manuelle préalable au processus de calibration. Toutefois, l'utilisation de PEST peut permettre de remettre en cause les éléments conceptuels lorsque le processus d'optimisation ne progresse pas autant qu'il est souhaité.

⁴² TSVD : Truncated Singular Value Decomposition.

Gestion des incertitudes

La méthode d'analyse des incertitudes proposée dans cette étude se base sur la méthode NSMC⁴³, qui propose de générer un grand nombre de jeux de paramètres, qui conservent leur « crédibilité » vis-à-vis du site étudié, et qui satisfont les contraintes de calibration, ceci afin de quantifier les incertitudes du modèle. Cette méthode ne présume pas une linéarité du modèle pour générer les sets de paramètres ; cependant, la comparaison des résultats obtenus avec une méthode linéaire basée sur la propagation de la variance (méthode PEST), a mis en évidence le fait que la distribution des paramètres obtenue est quasi-similaire pour les deux méthodes. Ces résultats montrent que la méthode NSMC permet d'explorer l'espace multidimensionnel situé au voisinage du point de calibration. Par conséquent, il est possible que, dans le contexte d'un modèle non linéaire, la méthode NSMC sous-estime les incertitudes paramétriques (Yoon et al., 2013).

Malgré ses faiblesses, cette méthode présente l'avantage de générer, à un coût numérique faible, un grand nombre de sets de paramètres qui peuvent être utilisés pour explorer les incertitudes prédictives des modèles. Dans notre travail, l'approche proposée a consisté à utiliser les incertitudes prédictives pour comparer différentes alternatives de traitement. Les résultats obtenus montrent que l'emploi de la méthode NSMC permet d'obtenir, pour les différents procédés envisagés, des distributions probabilistes du critère d'efficacité du traitement considéré. A partir de là, il est possible de discriminer le scénario qui permet d'assurer l'efficacité du traitement avec un minimum d'incertitude. Ainsi, bien qu'elle puisse sous-estimer les incertitudes paramétriques, la méthode NSMC fournit dans ce contexte un outil d'aide à la décision pour le modélisateur et les décideurs.

L'analyse des incertitudes paramétriques a permis de souligner des faiblesses structurelles des modèles développés (absence du processus d'écoulement transitoire et sous-représentation de l'hétérogénéité de la zone source). Par conséquent, il est clair que pour une analyse exhaustive et dans l'absolu des incertitudes prédictives des modèles, l'analyse des incertitudes structurelles doit être investiguée en parallèle aux incertitudes paramétriques.

Optimisation du procédé de traitement

La formulation de la fonction objectif, ainsi que la présence de variables discrètes et de contraintes spécifiques, ne permettent pas l'utilisation de PEST dans le contexte de l'optimisation des procédés de traitement *in situ*. Face à ce constat, un outil d'optimisation basé sur l'algorithme par essaim de particules (PSO) a été développé. Cet algorithme permet d'optimiser la localisation des puits et des débits d'injections associés, tout en gérant un certain nombre de contraintes, comme la distance minimale entre 2 puits, ou encore les débits maximum autorisés. Malgré le nombre important de variables contenues dans le problème d'optimisation, les performances de l'outil développé sont apparues satisfaisantes.

Nous avons testé différentes fonctions objectif à optimiser, qui traduisent le critère d'efficacité du traitement. Les résultats obtenus sur le site étudié ont mis en évidence la difficulté à définir une fonction objectif qui permette de couper le flux de contaminants rapidement pendant la phase de traitement, tout en étant sûr que les concentrations en contaminants à l'arrêt du traitement soit

⁴³ NSMC : Null Space Monte Carlo.

inférieures à une concentration limite en un point de récepteur. L'analyse des résultats met en avant les raisons suivantes :

- La présence d'oxygène rémanent dans le milieu après l'arrêt du traitement rend complexe la relation entre le flux de contaminants émis par la source et les concentrations dans le panache. La fonction objectif à élaborer dépend du « temps caractéristique » de retour à l'équilibre du site.
- L'utilisation d'une seule fonction objectif ne permet pas de tenir compte des objectifs à court terme (couper le flux) et long terme (supprimer les effets rebonds).

Cette étude a cependant montré l'intérêt de l'algorithme PSO dans le contexte d'aide à la décision ; il permet, grâce à des temps de calcul relativement faibles, de tester les réponses du modèle pour différentes approches afin de définir la meilleure alternative. Par ailleurs, la visualisation des options trouvées par l'algorithme face aux différentes fonctions objectif, peut constituer un outil de compréhension de la réaction potentielle d'un système lors de la mise en place d'un traitement. En effet, l'algorithme, sans *a priori*, propose des solutions qui sont à confronter avec les dires d'experts.

Apport de l'application sur site

La majorité de la littérature concernant la calibration, l'estimation des incertitudes ou l'optimisation, concerne des modèles hydrodynamiques, voire de transport. L'utilisation de cette approche sur des modèles réactifs a été réalisée, mais principalement sur des cas synthétiques. Il est donc intéressant de voir ce que cette approche a pu amener comme enseignement sur le fonctionnement du site lui-même.

La définition du terme source (quantité de contaminants, distribution des contaminants, dynamique de transfert de masse vers la nappe) est un prérequis essentiel pour estimer les temps de traitement, mais cette question demeure un challenge dans le contexte de la modélisation de sites réels (Basu et al., 2008; Parker and Park, 2004). Lors de la calibration des modèles historiques et de traitement, on a noté une forte corrélation entre certains paramètres définissant le terme source (cinétique de dissolution, concentration en contaminants dans la zone source), et par conséquent il n'a pas été possible de déterminer de manière unique ces paramètres. Comme le souligne, Cardiff et al. (2010) et Parker and Park (2004), il semble envisageable de calibrer les paramètres du terme source sur des données de concentration à long terme. Cependant, dans notre contexte, il est aussi important de noter qu'il est nécessaire de déterminer les cinétiques de biodégradation (naturelle et dynamisée) afin que cette approche soit valable. Cette question scientifique majeure, bien qu'elle n'entre pas dans le cadre de ce travail de thèse, est cependant apparue comme un des points clés dans le contexte étudié.

On note une forte perturbation du milieu, et notamment une augmentation des concentrations en contaminants dans les eaux souterraines lorsque le traitement est amorcé. Ce phénomène est couramment observé, mais n'a, à notre connaissance, pas fait l'objet d'études approfondies. Cela met en évidence l'intérêt d'un pilote de terrain afin d'appréhender l'effet de la mise en dynamique du système et d'en tenir compte dans le modèle avant la phase de traitement.

La modification des conditions géochimiques induites par le traitement, pose également la question du temps de retour aux conditions d'équilibre à l'issue de la phase de traitement (disparition de l'oxygène, remobilisation des contaminants en zone source). En effet, il peut être important de considérer cet aspect lorsque le modèle est utilisé comme un outil prédictif.

Pendant la phase de traitement, des données d'entrées supplémentaires inhérentes aux procédés de traitement ont été injectées dans le modèle (débits d'injection et de pompage, ainsi que concentrations en oxygènes). Nous avons constaté une inadéquation entre les quantités d'oxygène injectées et les concentrations mesurées aux points d'injection. Ceci est en partie justifié par le comportement du peroxyde et de l'oxygène à proximité des puits. Cependant, comme nous ne disposons que d'une faible quantité de mesures, les données ont dû être interpolées en fonction de la relation constatée entre les quelques mesures disponibles et les quantités injectées. D'autre part, on remarque des inadéquations dans les réponses du modèle, qui proviennent très certainement des débits d'injection renseignés. Ces données, entraînent une source d'incertitude supplémentaire impactant directement les résultats du modèle. Par conséquent, ces observations nous indiquent que la fiabilité de ces données constitue un préalable fort à l'utilisation de la modélisation pour l'étude des processus de traitement.

La modélisation, un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un bio-traitement *in situ*

Un schéma récapitulatif de la démarche générale suivie afin d'intégrer la modélisation comme un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation *in situ* est présenté Figure 7-1. Cette démarche repose sur une progression à travers une série d'étapes, comprenant de fréquentes boucles de rétroaction vers la calibration du modèle (et la construction du modèle si une remise en cause du modèle conceptuel est nécessaire). Les différentes étapes de modélisation d'un traitement de biodégradation *in situ* s'inscrivent à la fois en amont, et tout au long du projet de réhabilitation. La démarche est scindée en six étapes, pour lesquelles la modélisation peut être utilisée indépendamment, à savoir :

- Choix de la technique.
- Dimensionnement du procédé.
- Test du procédé : pilote.
- Suivi du procédé.
- Prédiction et justification de l'arrêt du traitement.
- Arrêt de la surveillance.

On note la place importante, mise en avant dans ce travail de thèse, de la construction et de la calibration du modèle. Si ce point est, dans la démarche proposée, nécessaire de prime abord aux étapes d'étude des incertitudes et d'optimisation, il est apparu bien plus important que cela. L'assimilation des données n'a pas été abordée de façon détaillée au cours du travail de thèse, mais elle constitue un préalable nécessaire au travail de modélisation. La construction et la calibration sont apparues être des outils précieux pour la validation des hypothèses de fonctionnement formulées à partir du travail sur les données. Par ailleurs, ces étapes permettent aussi de mieux comprendre le site, et de mettre en évidence les données les plus utiles aux prédictions.

Outre, son utilité dans l'assimilation des données, nous avons mis en évidence une interpénétration constante entre le travail conceptuel et le travail de calibration. Ce point semble être invariant dans la littérature et au dire d'experts en modélisation. Dans ce contexte, il pourrait être intéressant de réaliser des modèles successifs, afin d'orienter l'acquisition des données de terrain les plus utiles pour la calibration du modèle en itérant des campagnes de mesures successives. Ce point reste cependant difficile en terme organisationnel, et ne peut être envisagé que sur des études de

relativement grande ampleur. Il apparaît aussi clairement que l'exigence de qualité des données n'est pas toujours compatible avec les contraintes propres au site. Ceci est d'ailleurs confirmé dans la littérature, ou il est constaté que la modélisation du transport réactif est en général réalisée sur des sites de recherche, et non sur des sites opérationnels. Il est donc primordial de prendre en compte cet aspect si l'approche de modélisation devait être étendue à l'avenir aux sites opérationnels.

Lorsque le niveau de calibration est devenu satisfaisant, les étapes suivantes de calcul des incertitudes ou d'optimisation sont en général plus aisées à mettre en œuvre. Cependant, ces étapes nécessitent la gestion d'un grand nombre de réalisations du modèle. Ceci est possible techniquement grâce à l'accès à des ressources de calcul parallèles, mais requiert aussi la gestion de nombreux scripts de gestion de ces données, d'écriture de fichiers... Cette partie du travail a représenté un effort important durant la thèse, mais elle pourrait être automatisée à l'avenir.

En ce qui concerne le temps de travail, les deux étapes les plus importantes ont été l'assimilation des données et la calibration, qui peuvent représenter des mois de travail sur un site tel que celui qui est étudié. L'analyse des incertitudes et l'optimisation, sont quant à elles bien moins consommatrices en temps de travail, bien qu'elles nécessitent du temps de calcul, pour peu que les routines aient été mises en place.

Toutes les étapes de la démarche globale n'ont pas été appliquées sur le site étudié. Nous avons par exemple intégré dans la démarche, la mise en place d'un pilote sur site, ce qui n'a pas été fait durant cette étude (l'intérêt des essais de traitabilité en laboratoire et de faisabilité sur site au travers de pilotes est largement souligné dans la méthodologie nationale relative aux sites et sols pollués). Cependant, sur le site étudié, la réalisation d'un pilote aurait certainement mis en évidence l'augmentation notable des concentrations lors des premières injections, ce qui aurait conduit à une certaine prudence vis à vis des conclusions établies aux étapes précédentes (voire à les remettre en cause).

L'étape de l'optimisation du procédé pendant la phase de traitement n'a pas été effectuée, mais conceptuellement elle ne présentait pas de différences avec l'optimisation du placement des puits effectuée pour le scénario 2. Aussi elle serait réalisable sans outils additionnels.

De la même manière, le traitement ayant été arrêté prématurément pour des raisons extérieures à la thèse, la prédiction de l'arrêt n'a pu être réalisée. Sur ce point, nous avons signalé qu'il est nécessaire d'acquérir des données suffisantes pour définir les paramètres du terme source avant de pouvoir prédire les durées nécessaires de traitement. Par ailleurs, la méthode NSMC proposée pour l'analyse des incertitudes peut sous-estimer les incertitudes paramétriques dans le cas d'un modèle non linéaire, et ne prend pas en compte les incertitudes structurelles. Par conséquent, une approche multi-modèle, assortie d'une analyse des incertitudes paramétriques par la méthode NSMC, semble plus appropriée pour la quantification des incertitudes prédictives dans cette étape, tout en restant envisageable en terme de temps de calcul.

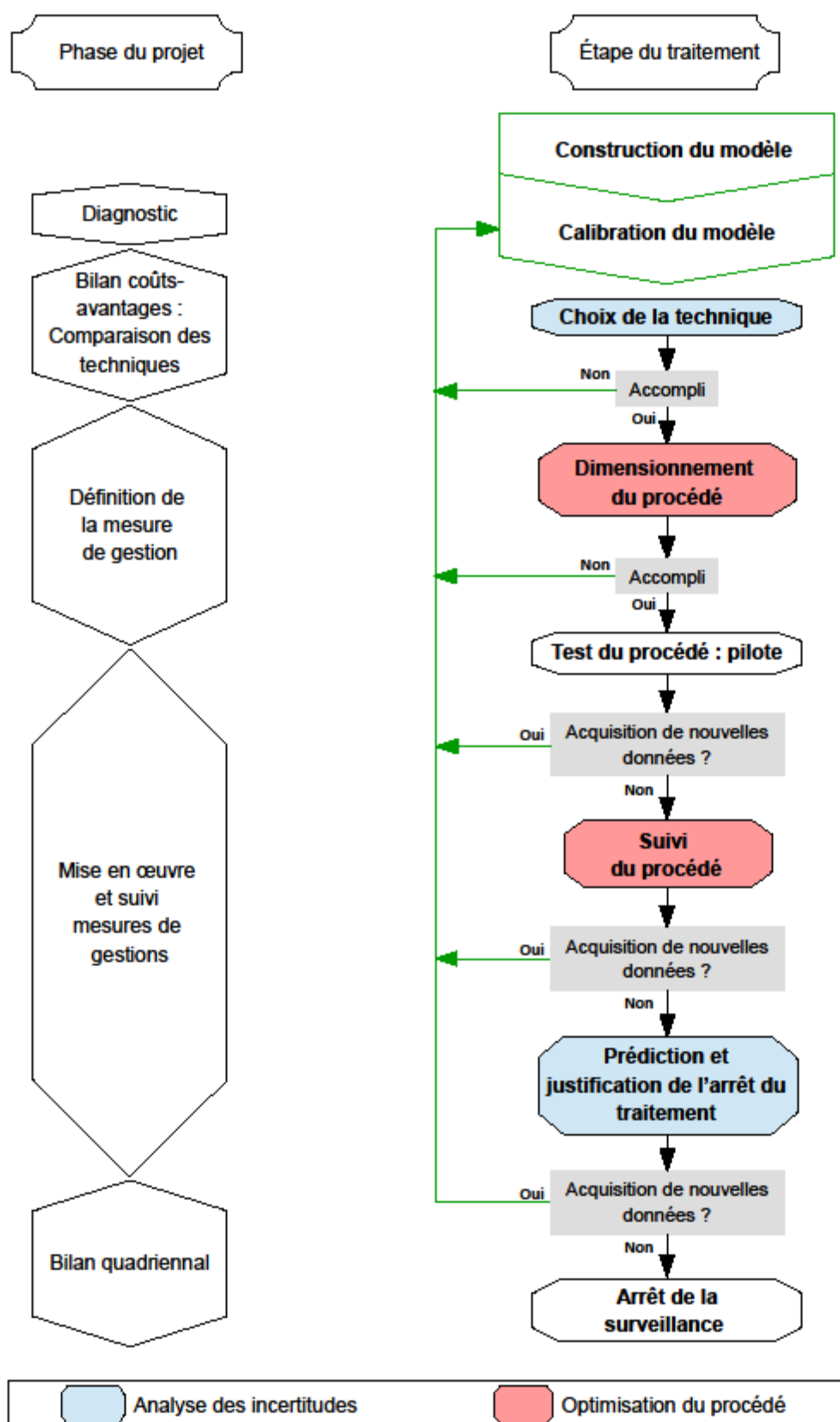


Figure 7-1 : Démarche générale proposée pour intégrer la modélisation comme un outil d'aide à la décision dans la gestion d'un site traité par biodégradation *in situ*.

Perspectives de recherche

A partir des outils et méthodes proposés dans cette thèse et des résultats obtenus lors de leurs applications sur le site étudié, de multiples perspectives peuvent être envisagées. Nous en distinguons deux types :

- Les perspectives qui découlent directement des résultats obtenus dans ce travail et liées au temps limité dont nous disposons.
- Les perspectives plus larges qu'ouvrent les réflexions de ce travail de thèse.

Perspectives directes

Des perspectives directes peuvent concerner l'application des outils et méthodologie de modélisation proposés sur le modèle pendant la phase de traitement. Par ailleurs, ce travail a soulevé des problématiques qui n'ont pas été développées dans ce travail de thèse. Il s'agit de poursuivre le travail de développement et d'application de la démarche de modélisation :

- Intégrer une approche multi-modèles, développée à partir des questions soulevées par le modèle « optimal » mis en œuvre, afin d'investiguer les incertitudes structurelles du modèle en plus des incertitudes paramétriques.
- Appliquer la méthode d'analyse des incertitudes précitée dans une phase aval du projet, pour prévoir et justifier l'arrêt du traitement.
- Appliquer l'outil PSO d'optimisation des procédés de traitement pour optimiser le procédé pendant la phase de traitement et affiner son réglage (concentrations en réactif du fluide de traitement, débits d'injection).
- Intégrer dans le processus d'optimisation une fonction objectif en prenant en compte les coûts de traitement.

Concernant les outils de modélisation proposés, les perspectives sont les suivantes :

- Intégrer l'ensemble des scripts développés pour la gestion des fichiers d'entrées du modèle, la mise en œuvre des outils d'analyses d'incertitudes, l'optimisation PSO, l'utilisation du calcul en parallèle et l'analyse des résultats dans l'interface graphique i-PHT3D.
- Développer un manuel pour l'utilisation des outils proposés, et plus généralement pour l'utilisation du logiciel i-PHT3D.

Outre l'aspect financier, les principaux freins à une application de ces outils dans un cadre opérationnel sont :

- Le manque de spécialiste sur les méthodes elles-mêmes.
- La difficulté de collaboration entre modélisateurs et opérationnels en dehors du cadre de projets de recherche.
- Les temps de calcul importants.

Cependant, ces difficultés sont pour partie de faux problèmes. Il s'agit davantage d'une question de moyens et d'organisation pour proposer des méthodologies compréhensibles, créer des partenariats pertinents et avoir accès à des machines de calcul puissantes. Une analyse précise des gains potentiellement importants à réaliser sur l'optimisation du traitement, pourrait, à terme, minimiser la question financière.

Les outils proposés pourraient faciliter la diffusion de cette méthodologie vers le domaine des opérateurs (bureaux d'études, maitres d'œuvre, entreprises) ; une prise en main plus rapide, des besoins en temps et en moyens de calculs moins importants, sont nécessaires pour que la méthodologie esquissée ici trouve sa place dans un contexte de transfert du monde de la recherche vers le domaine de l'application opérationnelle. Bien évidemment, il convient que cette phase de simplification et d'agrégation des outils soit menée sans affecter de façon importante la qualité des informations produites.

Perspectives plus larges

La sélection des outils de calibration, d'analyse des incertitudes et d'optimisation mis en œuvre dans le cadre de ce travail a été en partie contrainte par les temps de calcul importants des modèles développés. Le développement et l'emploi de modèles simplifiés (« surrogate model » en anglais), adaptés au contexte de modèle de transport réactif, pourrait permettre d'utiliser d'autres outils tel que :

- La calibration des modèles et l'analyse des incertitudes par une approche bayésienne. L'application d'une analyse multi-modèles bayésienne par exemple (« bayesian model averaging »), présente l'avantage d'analyser les incertitudes prédictives en tenant compte des incertitudes paramétriques, mais aussi des incertitudes structurelles.
- L'utilisation d'une fonction objectif multiple dans l'algorithme PSO, pour coupler une optimisation des coûts et de l'efficacité du traitement.

Bibliographie

- Acton, D.W., Barker, J.F., 1992. In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters. *J. Contam. Hydrol.* 9, 325–352. doi:10.1016/0169-7722(92)90002-V
- Agaoglu, B., Scheytt, T., Copt, N.K., 2012. Laboratory-scale experiments and numerical modeling of cosolvent flushing of multi-component NAPLs in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 140–141, 80–94. doi:10.1016/j.jconhyd.2012.07.005
- Ahmadi, A., Aigueperse, A., Quintard, M., 2001. Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media: from simple to complex unit cells. *Adv. Water Resour.* 24, 423–438.
- Anderson, M.P., Woessner, W.W., 1992. *Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport*. Academic Press.
- API, 2004. *API Interactive LNAPL Guide*. Environmental System & Technologies.
- Aronson, D., Howard, P.H., 1997. *Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater: A Summary of Field and Laboratory Studies*. Environ. Sci. Cent. Syracuse Res. Corp.
- ASTM, 2010a. *Guide for Documenting a Ground-Water Modeling Code*. ASTM International.
- ASTM, 2010b. *Guide for Application of a Ground-Water Flow Model to a Site-Specific Problem*. ASTM International.
- ASTM, 2008a. *Guide for Comparing Ground-Water Flow Model Simulations to Site-Specific Information*. ASTM International.
- ASTM, 2008b. *Guide for Developing and Evaluating Ground-Water Modeling Codes*. ASTM International.
- ASTM, 2008c. *Guide for Conceptualization and Characterization of Ground-Water Systems*. ASTM International.
- ASTM, 2008d. *Guide for Defining Initial Conditions in Ground-Water Flow Modeling*. ASTM International.
- ASTM, 2008e. *Guide for Conducting a Sensitivity Analysis for a Ground-Water Flow Model Application*. ASTM International.
- ASTM, 2008f. *Guide for Calibrating a Ground-Water Flow Model Application*. ASTM International.
- ASTM, 2006a. *Guide for Subsurface Flow and Transport Modeling*. ASTM International.
- ASTM, 2006b. *Guide for Documenting a Ground-Water Flow Model Application*. ASTM International.
- Atteia, O., 2011. *Modélisation du devenir des composés organiques dans les aquifères: Logiciel Rflow2D et applications*. Lavoisier.
- Atteia, O., Franceschi, M., 2001. Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés : un état des connaissances. *Rev. Sci. Eau* 14, 419. doi:10.7202/705426ar

- Atteia, O., Guillot, C., 2007. Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *J. Contam. Hydrol.* 90, 81–104. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.09.012
- Banks, A., Vincent, J., Anyakoha, C., 2008. A review of particle swarm optimization. Part II: hybridisation, combinatorial, multicriteria and constrained optimization, and indicative applications. *Nat. Comput.* 7, 109–124.
- Banks, A., Vincent, J., Anyakoha, C., 2007. A review of particle swarm optimization. Part I: background and development. *Nat. Comput.* 6, 467–484.
- Barker, J. p., Patrick, G.C., Major, D., 1987. Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer. *Ground Water Monit. Remediat.* 7, 64–71. doi:10.1111/j.1745-6592.1987.tb01063.x
- Barnett, B., Townley, L., Evans, R., Hunt, R., Peeters, L., Richardson, S., Werner, A., Knapton, A., Boronkay, A., 2012. Australian groundwater modelling guidelines (Waterlines report). National Water Commission, Canberra.
- Barry, D.A., Prommer, H., Miller, C.T., Engesgaard, P., Brun, A., Zheng, C., 2002. Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. *Adv. Water Resour.* 25, 945–983. doi:10.1016/S0309-1708(02)00044-1
- Bass, D.H., Hastings, N.A., Brown, R.A., 2000. Performance of air sparging systems: a review of case studies. *J. Hazard. Mater.* 72, 101–119. doi:10.1016/S0304-3894(99)00136-3
- Basu, N.B., Fure, A.D., Jawitz, J.W., 2008. Simplified contaminant source depletion models as analogs of multiphase simulators. *J. Contam. Hydrol.* 97, 87–99.
- Battersby, N.S., 1990. A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chemosphere* 21, 1243–1284. doi:10.1016/0045-6535(90)90144-I
- Baú, D.A., Mayer, A.S., 2007. Data-worth analysis for multiobjective optimal design of pump-and-treat remediation systems. *Adv. Water Resour.* 30, 1815–1830. doi:10.1016/j.advwatres.2007.02.008
- Bauer, S., Beyer, C., Kolditz, O., 2006. Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.* 42, n/a–n/a. doi:10.1029/2004WR003878
- Bayes, M., Price, M., 1763. An essay towards solving a problem in the doctrine of chances. by the late rev. mr. bayes, frs communicated by mr. price, in a letter to john canton, amfrs. *Philos. Trans.* 1683-1775 370–418.
- Bear, J., Beljin, M.S., Ross, R.R., Laboratory), S.T.S.C. for G.W. (Robert S.K.E.R., Development, U.S.E.P.A.O. of R. and, Response, U.S.E.P.A.O. of S.W. and E., 1992. Fundamentals of ground-water modeling. Superfund Technology Support Center for Ground Water, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
- Bekins, B.A., Warren, E., Godsy, E.M., 1998. A Comparison of Zero-Order, First-Order, and Monod Biotransformation Models. *Ground Water* 36, 261–268. doi:10.1111/j.1745-6584.1998.tb01091.x
- Benner, M.L., Mohtar, R.H., Lee, L.S., 2002. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. *J. Hazard. Mater.* 95, 305–329. doi:10.1016/S0304-3894(02)00144-9
- Blessing, M., Saada, A., 2013. Projet ATTENA - Guide Méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle. ADEME - BRGM.

- Bocard, C., 2006. Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures: enjeux environnementaux et traitement des pollutions. Editions TECHNIP.
- Boopathy R., 2000. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresour. Technol.* 74, 63–67. doi:10.1016/S0960-8524(99)00144-3
- Borden, R.C., Bedient, P.B., 1986. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation: 1. Theoretical development. *Water Resour. Res.* 22, 1973–1982.
- Borden, R.C., Goin, R.T., Kao, C.-M., 1997. Control of BTEX Migration Using a Biologically Enhanced Permeable Barrier. *Ground Water Monit. Remediat.* 17, 70–80. doi:10.1111/j.1745-6592.1997.tb01186.x
- Bouwer, H., 1989. The Bouwer and Rice Slug Test — An Update. *Ground Water* 27, 304–309. doi:10.1111/j.1745-6584.1989.tb00453.x
- Bouwer, H., Rice, R.C., 1976. A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resour. Res.* 12, 423–428. doi:10.1029/WR012i003p00423
- Brusseau, M.L., Matthieu III, D.E., Carroll, K.C., Mainhagu, J., Morrison, C., McMillan, A., Russo, A., Plaschke, M., 2013. Characterizing long-term contaminant mass discharge and the relationship between reductions in discharge and reductions in mass for DNAPL source areas. *J. Contam. Hydrol.* 149, 1–12. doi:10.1016/j.jconhyd.2013.02.011
- Brusseau, M.L., Zhang, Z., Nelson, N.T., Cain, R.B., Tick, G.R., Oostrom, M., 2002. Dissolution of Nonuniformly Distributed Immiscible Liquid: Intermediate-Scale Experiments and Mathematical Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1033–1041. doi:10.1021/es010609f
- Burke Jr, W.R., 2012. Rate limited diffusion and dissolution of multi-component non-aqueous phase liquids (NAPLs) in groundwater. The University of Alabama TUSCALOOSA.
- Cardiff, M., Liu, X., Kitanidis, P.K., Parker, J., Kim, U., 2010. Cost optimization of DNAPL source and plume remediation under uncertainty using a semi-analytic model. *J. Contam. Hydrol.* 113, 25–43.
- Carey, M.A., Finnamore, J.R., Morrey, M.J., Marsland, P.A., 2000. Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. English and Welsh Environment Agency.
- Carniato, L., 2014. Model-data integration for predictive assessment of groundwater reactive transport systems. TU Delft, Delft University of Technology.
- Carniato, L., Schoups, G., van de Giesen, N., 2014. Inference of reactive transport model parameters using a Bayesian multivariate approach. *Water Resour. Res.* 50, 6406–6427. doi:10.1002/2013WR014156
- Carniato, L., Schoups, G., van de Giesen, N., Seuntjens, P., Bastiaens, L., Sapion, H., 2015. Highly parameterized inversion of groundwater reactive transport for a complex field site. *J. Contam. Hydrol.* 173, 38–58.
- Carrera, J., Neuman, S.P., 1986. Estimation of aquifer parameters under transient and steady state conditions: 1. Maximum likelihood method incorporating prior information. *Water Resour. Res.* 22, 199–210.
- Chapelle, F.H., 1999. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Ground Water: The Perspectives of History and Hydrology. *Ground Water* 37, 122–132. doi:10.1111/j.1745-6584.1999.tb00965.x

- Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Lovley, D.R., Vroblesky, D.A., 1996. Measuring Rates of Biodegradation in a Contaminated Aquifer Using Field and Laboratory Methods. *Ground Water* 34, 691–698. doi:10.1111/j.1745-6584.1996.tb02057.x
- Chen, K.-F., Kao, C.-M., Chen, C.-W., Surampalli, R.Y., Lee, M.-S., 2010. Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation. *J. Environ. Sci.* 22, 864–871. doi:10.1016/S1001-0742(09)60190-X
- Chen, S., Montgomery, J., 2011. Selection strategies for initial positions and initial velocities in multi-optima particle swarms, in: *Proceedings of the 13th Annual Conference on Genetic and Evolutionary Computation*. ACM, pp. 53–60.
- Christensen, S., Cooley, R.L., 1999. Evaluation of prediction intervals for expressing uncertainties in groundwater flow model predictions. *Water Resour. Res.* 35, 2627–2639.
- Clerc, M., 2006. Stagnation analysis in particle swarm optimization or what happens when nothing happens. Online Httpclerc Maurice Free Frpso.
- Coftier, A., Boissard, G., Colombano, S., 2013. Additifs oxygénés et composés NSO dans les carburants: quelle prise en compte dans la gestion des sites pollués ? (Rapport final). Rapport BRGM/RP - 63966 - FR.
- Colin, F., 2000. Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, Académie des sciences (France) Comité de l'environnement. ed. Tec & Doc-Lavoisier.
- Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D., Blanc, C., Zornig, C., Girardeau, I., 2010. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, BRGM/RP-58609-FR. ed.
- Colombano, S., Saada, A., Victoire, E., Guerin, V., Blanc, C., Zornig, C., Amalric, L., Blessing, M., Widory, D., 2012. Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement: tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements.
- Côme, J.-M., 1996. Expérimentation et modélisation des procédés in situ de dépollution par biodégradation aérobie des aquifères contaminés par des hydrocarbures: prise en compte d'une phase huile résiduelle. École des mines de Paris, Centre d'informatique géologique.
- Côme, J.M., Burghoffer, P., Danquigny, C., Emonet-Gauthier, A., Getto, D., Haeseler, F., Kaskassian, S., Le Roux, F., Quintard, M., Razakarisoa, O., 2005. CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels-hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés-, Guide Méthodologique, Programme R&D RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 pages.
- Côme, J.-M., Quintard, M., Mose, Schafer, G., Haeseler, F., Delaplace, P., 2007a. Programme R&D MACAOH (2001-2006): modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères (Guide technique, méthodologique No. 6173), Connaître pour agir. BURGEAP, IFP, IMFT, IMFS, IFARE.
- Côme, J.-M., Ropars, M., Kaskassian, S., Razakarisoa, O., Quintard, M., Schafer, G., Haeseler, F., Mouton, C., 2007b. Programme R&D MACAOH (2001-2006): caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques (Guide technique, méthodologique No. 6171), Connaître pour agir. BURGEAP, IFP, IMFT, IMFS, IFARE.
- Compernelle, T., Van Passel, S., Lebbe, L., 2013a. Bioremediation: How to deal with removal efficiency uncertainty? An economic application. *J. Environ. Manage.* 127, 77–85. doi:10.1016/j.jenvman.2013.04.016

- Compernelle, T., Van Passel, S., Lebbe, L., 2013b. The Value of Groundwater Modeling to Support a Pump and Treat Design. *Groundw. Monit. Remediat.* 33, 111–118. doi:10.1111/gwmr.12018
- Compernelle, T., Van Passel, S., Weyens, N., Vangronsveld, J., Lebbe, L., Thewys, T., 2012. Groundwater remediation and the cost effectiveness of phytoremediation. *Int. J. Phytoremediation* 14, 861–877.
- Cooley, R.L., 2004. A Theory for Modeling Ground-water Flow in Heterogeneous Media. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Cooley, R.L., Christensen, S., 2006. Bias and uncertainty in regression-calibrated models of groundwater flow in heterogeneous media. *Adv. Water Resour.* 29, 639–656. doi:10.1016/j.advwatres.2005.07.012
- Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Eganhouse, R.P., Warren, E., Essaid, H.I., 2010. In situ measurements of volatile aromatic hydrocarbon biodegradation rates in groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 111, 48–64. doi:10.1016/j.jconhyd.2009.12.001
- Cunningham, J.A., Rahme, H., Hopkins, G.D., Lebron, C., Reinhard, M., 2001. Enhanced In Situ Bioremediation of BTEX-Contaminated Groundwater by Combined Injection of Nitrate and Sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1663–1670. doi:10.1021/es001722t
- D’Affonseca, F.M., Prommer, H., Finkel, M., Blum, P., Grathwohl, P., 2011. Modeling the long-term and transient evolution of biogeochemical and isotopic signatures in coal tar-contaminated aquifers. *Water Resour. Res.* 47, W05518. doi:10.1029/2010WR009108
- Datta, B., Chakrabarty, D., Dhar, A., 2011. Identification of unknown groundwater pollution sources using classical optimization with linked simulation. *J. Hydro-Environ. Res.* 5, 25–36. doi:10.1016/j.jher.2010.08.004
- Datta, B., Chakrabarty, D., Dhar, A., 2009. Simultaneous identification of unknown groundwater pollution sources and estimation of aquifer parameters. *J. Hydrol.* 376, 48–57.
- Davis, G.B., Barber, C., Power, T.R., Thierrin, J., Patterson, B.M., Rayner, J.L., Wu, Q., 1999. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 36, 265–290.
- Declercq, I., Cappuyns, V., Duclos, Y., 2012. Monitored natural attenuation (MNA) of contaminated soils: State of the art in Europe—A critical evaluation. *Sci. Total Environ.* 426, 393–405. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.040
- Delshad, M., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., 2000. UTCHEM version 9.0. Tech. Doc. CPGE Univ. Tex. Austin Austin TX Jul.
- Di Nardo, A., Bortone, I., Di Natale, M., Erto, A., Musmarra, D., 2014. A Heuristic Procedure to Optimize the Design of a Permeable Reactive Barrier for In Situ Groundwater Remediation. *Adsorpt. Sci. Technol.* 32, 125–140. doi:10.1260/0263-6174.32.2-3.125
- DiFilippo, E.L., Brusseau, M.L., 2011. Assessment of a simple function to evaluate the relationship between mass flux reduction and mass removal for organic-liquid contaminated source zones. *J. Contam. Hydrol.* 123, 104–113. doi:10.1016/j.jconhyd.2010.12.011
- DiFilippo, E.L., Brusseau, M.L., 2008. Relationship between mass-flux reduction and source-zone mass removal: Analysis of field data. *J. Contam. Hydrol.* 98, 22–35.
- Doherty, J., 2014a. Addendum to the PEST Manual. Watermark Numer. Comput. Brisb. Aust.

- Doherty, J., 2014b. Groundwater Data Utilities—Part A: Overview. Watermark Numer. Comput. Brisb. Aust.
- Doherty, J., 2010a. Methodologies and Software for PEST-Based Model Predictive Uncertainty Analysis. Watermark Numerical Computing.
- Doherty, J., 2010b. PEST, Model-Independent Parameter Estimation, User Manual, Watermark Numerical Computing. ed. Brisbane, Australia.
- Doherty, J., 2005. PEST, Model-Independent Parameter Estimation, User Manual, Watermark Numerical Computing. ed. Brisbane, Australia.
- Doherty, J., 2003. Ground water model calibration using pilot points and regularization. *Groundwater* 41, 170–177.
- Doherty, J., Hunt, R.J., 2010. Approaches to highly parameterized inversion: a guide to using PEST for groundwater-model calibration. *US Geol. Surv. Sci. Investig. Rep.* 2010, 60. doi:<http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5169/>
- Doherty, J., Hunt, R.J., 2009. Two statistics for evaluating parameter identifiability and error reduction. *J. Hydrol.* 366, 119–127.
- Doherty, J., Hunt, R.J., Tonkin, M.J., 2011. Approaches to highly parameterized inversion: A guide to using PEST for model-parameter and predictive-uncertainty analysis. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Doherty, J., Welter, D., 2010. A short exploration of structural noise. *Water Resour. Res.* 46, W05525. doi:[10.1029/2009WR008377](https://doi.org/10.1029/2009WR008377)
- Doherty, J.E., Fienen, M.N., Hunt, R.J., 2010. Approaches to highly parameterized inversion: Pilot-point theory, guidelines, and research directions. *US Geol Surv Sci Invest Rep* 5168, 36.
- Dokou, Z., Pinder, G.F., 2011. Extension and field application of an integrated DNAPL source identification algorithm that utilizes stochastic modeling and a Kalman filter. *J. Hydrol.* 398, 277–291. doi:[10.1016/j.jhydrol.2010.12.029](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.12.029)
- Dupont, R.R., 1993. Fundamentals of bioventing applied to fuel contaminated sites. *Environ. Prog.* 12, 45–53.
- Eberhart, R., Kennedy, J., 1995. A new optimizer using particle swarm theory, in: , *Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science, 1995. MHS '95.* Presented at the , *Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science, 1995. MHS '95*, pp. 39–43. doi:[10.1109/MHS.1995.494215](https://doi.org/10.1109/MHS.1995.494215)
- Eckert, P., Appelo, C. a. J., 2002. Hydrogeochemical modeling of enhanced benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) remediation with nitrate. *Water Resour. Res.* 38, 5–1. doi:[10.1029/2001WR000692](https://doi.org/10.1029/2001WR000692)
- El-Naas, M.H., Acio, J.A., El Telib, A.E., 2014. Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1104–1122. doi:[10.1016/j.jece.2014.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.009)
- Essaid, H.I., Cozzarelli, I.M., Eganhouse, R.P., Herkelrath, W.N., Bekins, B.A., Delin, G.N., 2003. Inverse modeling of BTEX dissolution and biodegradation at the Bemidji, MN crude-oil spill site. *J. Contam. Hydrol.* 67, 269–299.
- Fan, W., Yang, Y.S., Lu, Y., Du, X.Q., Zhang, G.X., 2013. Hydrogeo-chemical impacts of air sparging remediation on a semi-confined aquifer: Evidences from field monitoring and modeling. *Chemosphere* 90, 1419–1426. doi:[10.1016/j.chemosphere.2012.08.046](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.046)
- Fan, X., He, L., Lu, H.-W., Li, J., 2014. Design of optimal groundwater remediation systems under flexible environmental-standard constraints. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1008–1019. doi:[10.1007/s11356-014-3407-5](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3407-5)

- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C., 2008. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 5296–5308. doi:10.1016/j.biortech.2007.10.025
- Fienen, M., Hunt, R., Krabbenhoft, D., Clemo, T., 2009. Obtaining parsimonious hydraulic conductivity fields using head and transport observations: A Bayesian geostatistical parameter estimation approach. *Water Resour. Res.* 45.
- Flynn, R.M., Schnegg, P.-A., Mallèn, G., Perrochet, P., 2004. Tracer Test Monitoring Using Wells with Long Screened Intervals: Benefits and Disadvantages. Presented at the Articles of the Centre d'Hydrogéologie at the University de Neuchâtel (CHYN).
- Fried, J.J., Muntzer, P., Zilliox, L., 1979. Ground-Water Pollution by Transfer of Oil Hydrocarbons. *Groundwater* 17, 586–594.
- Fry, V.A., Istok, J.D., O'Reilly, K.T., 1996. Effect of Trapped Gas on Dissolved Oxygen Transport — Implications for In Situ Bioremediation. *Ground Water* 34, 200–210. doi:10.1111/j.1745-6584.1996.tb01880.x
- Gaber, N., Pascual, P., Stiber, N., Sunderland, E., 2008. Guidance on the development, evaluation, and application of environmental models. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- Garg, S., Rixey, W.G., 1999. The dissolution of benzene, toluene, m-xylene and naphthalene from a residually trapped non-aqueous phase liquid under mass transfer limited conditions. *J. Contam. Hydrol.* 36, 313–331. doi:10.1016/S0169-7722(98)00149-1
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resour. Res.* 28, 1955–1974. doi:10.1029/92WR00607
- Geng, M., Duan, Z., 2010. Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5631–5640. doi:10.1016/j.gca.2010.06.034
- Glenz, D., 2013. Inverse modeling of groundwater flow in the Rhône alluvial aquifer - impact of the Third Rhône correction. Université de Neuchâtel.
- Gómez-Hernández, J.J., Franssen, H.-J.W.M.H., Sahuquillo, A., 2003. Stochastic conditional inverse modeling of subsurface mass transport: A brief review and the self-calibrating method. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.* 17, 319–328. doi:10.1007/s00477-003-0153-5
- Gorelick, S.M., Voss, C.I., Gill, P.E., Murray, W., Saunders, M.A., Wright, M.H., 1984. Aquifer Reclamation Design: The Use of Contaminant Transport Simulation Combined With Nonlinear Programming. *Water Resour. Res.* 20, 415–427.
- Gupta, H.V., Clark, M.P., Vrugt, J.A., Abramowitz, G., Ye, M., 2012. Towards a comprehensive assessment of model structural adequacy. *Water Resour. Res.* 48, W08301. doi:10.1029/2011WR011044
- Harbaugh, A.W., 2005. MODFLOW-2005, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model—the Ground-Water Flow Process (No. 6–A16). U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Reston, Virginia.
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G., 2000. MODFLOW-2000, The US Geological Survey Modular Ground-Water Model—User Guide to Modularization Concepts and the Ground-Water Flow Process. Geological Survey (US).
- He, L., Huang, G.H., Lu, H.W., 2010. A stochastic optimization model under modeling uncertainty and parameter certainty for groundwater remediation design—Part I. Model development. *J. Hazard. Mater.* 176, 521–526. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.060

- He, L., Huang, G.H., Lu, H.W., 2009. A coupled simulation-optimization approach for groundwater remediation design under uncertainty: An application to a petroleum-contaminated site. *Environ. Pollut.* 157, 2485–2492. doi:10.1016/j.envpol.2009.03.005
- Helwig, S., Wanka, R., 2008. Theoretical analysis of initial particle swarm behavior, in: *Parallel Problem Solving from Nature–PPSN X*. Springer, pp. 889–898.
- Herckenrath, D., Langevin, C.D., Doherty, J., 2011. Predictive uncertainty analysis of a saltwater intrusion model using null-space Monte Carlo. *Water Resour. Res.* 47.
- Herold, M., Greskowiak, J., Ptak, T., Prommer, H., 2011. Modelling of an enhanced PAH attenuation experiment and associated biogeochemical changes at a former gasworks site in southern Germany. *J. Contam. Hydrol.* 119, 99–112. doi:10.1016/j.jconhyd.2010.09.012
- Hill, M.C., 2006. The practical use of simplicity in developing ground water models. *Groundwater* 44, 775–781.
- Hill, M.C., 1998. *Methods and guidelines for effective model calibration*. US Geological Survey Denver, CO, USA.
- Höhener, P., Hunkeler, D., Hess, A., Bregnard, T., Zeyer, J., 1998. Methodology for the evaluation of engineered in situ bioremediation: lessons from a case study. *J. Microbiol. Methods* 32, 179–192. doi:10.1016/S0167-7012(98)00022-0
- Hosseini, A.H., Deutsch, C.V., Mendoza, C.A., Biggar, K.W., 2011. Inverse modeling for characterization of uncertainty in transport parameters under uncertainty of source geometry in heterogeneous aquifers. *J. Hydrol.* 405, 402–416. doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.039
- Hu, Z., Chan, C.W., 2015. In-situ bioremediation for petroleum contamination: A fuzzy rule-based model predictive control system. *Eng. Appl. Artif. Intell.* 38, 70–78. doi:10.1016/j.engappai.2014.10.019
- Hu, Z., Chan, C.W., Huang, G.H., 2007. Multi-objective optimization for process control of the in-situ bioremediation system under uncertainty. *Eng. Appl. Artif. Intell.* 20, 225–237. doi:10.1016/j.engappai.2006.06.008
- Hu, Z., Chan, C.W., Huang, G.H., 2006. Model predictive control for in situ bioremediation system. *Adv. Eng. Softw.* 37, 514–521. doi:10.1016/j.advengsoft.2005.12.001
- Huang, C., Mayer, A.S., 1997. Pump-and-treat optimization using well locations and pumping rates as decision variables. *Water Resour. Res.* 33, 1001–1012.
- Huang, Y.F., Wang, G.Q., Huang, G.H., Xiao, H.N., Chakma, A., 2008. IPCS: An integrated process control system for enhanced in-situ bioremediation. *Environ. Pollut.* 151, 460–469. doi:10.1016/j.envpol.2007.04.010
- Huling, S.G., Bledsoe, B.E., White, M.V., Laboratory, R.S.K.E.R., 1990. *Enhanced bioremediation utilizing hydrogen peroxide as a supplemental source of oxygen: a laboratory and field study*. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Hulme, P., Grout, M., Seymour, K., Rushton, K., Brown, L., Low, R., 2002. *Groundwater resources modelling: guidance notes and template project brief (Version 1)*. Environ. Agency Bristol UK.
- Hunkeler, D., Höhener, P., Bernasconi, S., Zeyer, J., 1999. Engineered in situ bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer: assessment of mineralization based on alkalinity, inorganic carbon and stable carbon isotope balances. *J. Contam. Hydrol.* 37, 201–223. doi:10.1016/S0169-7722(99)00003-0

- Hunt, J.R., Sitar, N., Udell, K.S., 1988. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: 1. Analysis of mechanisms. *Water Resour. Res.* 24, 1247–1258.
- Hunt, R.J., Doherty, J., Tonkin, M.J., 2007. Are models too simple? Arguments for increased parameterization. *Groundwater* 45, 254–262.
- Hyman, M., Dupont, R.R., 2001. Groundwater and soil remediation: process design and cost estimating of proven technologies. ASCE Publications.
- Imhoff, P.T., Jaffé, P.R., Pinder, G.F., 1994. An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resour. Res.* 30, 307–320.
- INERIS, 2005. Hydrocarbures aromatiques polycyclique, Données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines, Synthèse bibliographique relative au Kd et T1/2 (Rapport d'étude No. 66244-NA-N-R02).
- Jakobsen, R., Albrechtsen, H.-J., Rasmussen, M., Bay, H., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1998. H₂ concentrations in a landfill leachate plume (Grindsted, Denmark): In situ energetics of terminal electron acceptor processes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2142–2148.
- Jawitz, J.W., Fure, A.D., Demmy, G.G., Berglund, S., Rao, P.S.C., 2005. Groundwater contaminant flux reduction resulting from nonaqueous phase liquid mass reduction. *Water Resour. Res.* 41.
- Johnston, C.D., Davis, G.B., Bastow, T.P., Woodbury, R.J., Rao, P.S.C., Annable, M.D., Rhodes, S., 2014. Mass discharge assessment at a brominated DNAPL site: Effects of known DNAPL source mass removal. *J. Contam. Hydrol.* 164, 100–113. doi:10.1016/j.jconhyd.2014.05.016
- Johnston, C.D., Rayner, J.L., Patterson, B.M., Davis, G.B., 1998. Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 33, 377–404. doi:10.1016/S0169-7722(98)00079-5
- Kang, N., Hua, I., 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere* 61, 909–922.
- Kazemzadeh-Parsi, M.J., Daneshmand, F., Ahmadfard, M.A., Adamowski, J., 2015. Optimal Remediation Design of Unconfined Contaminated Aquifers Based on the Finite Element Method and a Modified Firefly Algorithm. *Water Resour. Manag.* 29, 2895–2912. doi:10.1007/s11269-015-0976-0
- Keating, E.H., Doherty, J., Vrugt, J.A., Kang, Q., 2010. Optimization and uncertainty assessment of strongly nonlinear groundwater models with high parameter dimensionality. *Water Resour. Res.* 46, W10517. doi:10.1029/2009WR008584
- Keely, J.F., 1996. Performance evaluations of pump-and-treat remediations. EPA Environ. Eng. Sourceb. Ed. JR Boulding Ann Arbor Press Chelsea Mich. 31–57.
- Kelly, W.R., Hornberger, G.M., Herman, J.S., Mills, A.L., 1996. Kinetics of BTX biodegradation and mineralization in batch and column systems. *J. Contam. Hydrol.* 23, 113–132. doi:10.1016/0169-7722(95)00092-5
- Kennedy, J., Eberhart, R., 1995. Particle swarm optimization, in: , IEEE International Conference on Neural Networks, 1995. Proceedings. Presented at the , IEEE International Conference on Neural Networks, 1995. Proceedings, pp. 1942–1948 vol.4. doi:10.1109/ICNN.1995.488968

- Kitanidis, P.K., 2015. Persistent questions of heterogeneity, uncertainty, and scale in subsurface flow and transport. *Water Resour. Res.* 51, 5888–5904. doi:10.1002/2015WR017639
- Kitanidis, P.K., McCarty, P.L., 2012. *Delivery and Mixing in the Subsurface: Processes and Design Principles for in Situ Remediation*. Springer.
- Kowalsky, M.B., Finsterle, S., Rubin, Y., 2004. Estimating flow parameter distributions using ground-penetrating radar and hydrological measurements during transient flow in the vadose zone. *Adv. Water Resour.* 27, 583–599.
- Landmeyer, J.E., Bradley, P.M., 2003. Effect of Hydrologic and Geochemical Conditions on Oxygen-Enhanced Bioremediation in a Gasoline-Contaminated Aquifer. *Bioremediation J.* 7, 165–177. doi:10.1080/713607983
- LaVenue, A.M., RamaRao, B.S., De Marsily, G., Marietta, M.G., 1995. Pilot Point Methodology for Automated Calibration of an Ensemble of Conditionally Simulated Transmissivity Fields: 2. Application. *Water Resour. Res.* 31, 495–516. doi:10.1029/94WR02259
- Leavitt, J.J., Howe, K.J., Cabaniss, S.E., 2011. Equilibrium modeling of U(VI) speciation in high carbonate groundwaters: Model error and propagation of uncertainty. *Appl. Geochem.* 26, 2019–2026. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.031
- Leeson, A., Johnson, C., Bruce, C., Johnson, R., Amerson, I., Vogel, C., Hinchee, R., Marley, M., Peargin, T., Coonfare, C., Gillespie, R., 2002. Air sparging design paradigm, Environmental security technology certification program. ed.
- Lefebvre, G., 1978. *Chimie des hydrocarbures*. Technip.
- Lekmine, G., Bastow, T.P., Johnston, C.D., Davis, G.B., 2014. Dissolution of multi-component LNAPL gasolines: The effects of weathering and composition. *J. Contam. Hydrol.* 160, 1–11. doi:10.1016/j.jconhyd.2014.02.003
- Lemière, B., Seguin, J.J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., Darmendrail, D., Conil, P., Bodéan, F., Fauconnier, D., 2001. *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes*. Ed. BRGM.
- Li, J., He, L., Lu, H., Xu, M., 2015. A Simulation-Based Nonlinear Goal Programming Model for Groundwater Remediation Systems Design. *Pol. J. Environ. Stud.* 24.
- Liang, C., Huang, C.-F., Chen, Y.-J., 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Res.* 42, 4091–4100.
- Liang, J., Zeng, G.M., Shen, S., Guo, S.L., Li, X.D., Tan, Y., Li, Z.W., Li, J.B., 2015. Bayesian approach to quantify parameter uncertainty and impacts on predictive flow and mass transport in heterogeneous aquifer. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 919–928.
- Liang, J.J., Qin, A.K., Suganthan, P.N., Baskar, S., 2006. Comprehensive learning particle swarm optimizer for global optimization of multimodal functions. *Evol. Comput. IEEE Trans. On* 10, 281–295.
- Littlejohns, J.V., Daugulis, A.J., 2008. Kinetics and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium. *Process Biochem.* 43, 1068–1076. doi:10.1016/j.procbio.2008.05.010
- Liu, L., Maier, U., Grathwohl, P., Haderlein, S.B., 2012. contaminant mass transfer from NAPLs to water studied in a continuously stirred flow-through reactor. *J. Environ. Eng.* 138, 826–832.
- Lu, D., Ye, M., Hill, M.C., Poeter, E.P., Curtis, G.P., 2014. A computer program for uncertainty analysis integrating regression and Bayesian methods. *Environ. Model. Softw.* 60, 45–56. doi:10.1016/j.envsoft.2014.06.002

- Luo, Q., Wu, J., Yang, Y., Qian, J., Wu, J., 2014. Optimal design of groundwater remediation system using a probabilistic multi-objective fast harmony search algorithm under uncertainty. *J. Hydrol.* 519, Part D, 3305–3315. doi:10.1016/j.jhydrol.2014.10.023
- Mangeret, A., 2009. Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines - Approches multi-échelles du laboratoire au site réel. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III.
- Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., Vandecasteele, J.P., 2003. Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil Gas Sci. Technol.* 58, 441–448.
- Marsily, G. de, 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Masson.
- Marsily, G. de, 1978. *De l'identification des systèmes hydrologiques*. Université Pierre et Marie Curie.
- Marsily, G. de, Delhomme, J.-P., Delay, F., Buoro, A., 1999. Regards sur 40 ans de problèmes inverses en hydrogéologie. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.* 329, 73–87. doi:10.1016/S1251-8050(99)80208-0
- Marsily, G. de, Lavedan, G., Boucher, M., Fasanino, G., 1984. Interpretation of interference tests in a well field using geostatistical techniques to fit the permeability distribution in a reservoir model. D. Reidel, Dordrecht.
- Matott, L.S., Rabideau, A.J., Craig, J.R., 2006. Pump-and-treat optimization using analytic element method flow models. *Adv. Water Resour.* 29, 760–775.
- Mayer, A.S., Miller, C.T., 1996. The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution. *Water Resour. Res.* 32, 1551–1567.
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38.
- McLaughlin, D., Townley, L.R., 1996. A reassessment of the groundwater inverse problem. *Water Resour. Res.* 32, 1131–1161.
- McMahon, A., Heathcote, J., Carey, M., Erskine, A., 2001. Guide to good practice for the development of conceptual models and the selection and application of mathematical models of contaminant transport processes in the subsurface. *Natl. Groundw. Contam. Land Cent. Environ. Agency UK Rep. NC9938 2*.
- Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., Naidu, R., 2011. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. *Environ. Int.* 37, 1362–1375. doi:10.1016/j.envint.2011.06.003
- Mégrien, C., 1979. *Hydrogéologie du centre du bassin de Paris: contribution à l'étude de quelques aquifères principaux*. Éditions du B.R.G.M.
- Michael N. Fienen, Doherty, J.E., Hunt, R.J., Reeves, H.W., 2010. Using prediction uncertainty analysis to design hydrologic monitoring networks: Example applications from the Great Lakes Water Availability Pilot Project. US Geological Survey.
- Michard, G., 1989. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud.
- Middlemis, H., 2000. Groundwater flow modelling guideline (No. Project no. 125). Murray-Darling Basin Commission, Aquaterra Consulting Pty Ltd., South Perth. Western Australia.
- Miller, C.T., Poirier-McNeil, M.M., Mayer, A.S., 1990. Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. *Water Resour. Res.* 26, 2783–2796. doi:10.1029/WR026i011p02783

- Mirghani, B.Y., Mahinthakumar, K.G., Tryby, M.E., Ranjithan, R.S., Zechman, E.M., 2009. A parallel evolutionary strategy based simulation–optimization approach for solving groundwater source identification problems. *Adv. Water Resour.* 32, 1373–1385. doi:10.1016/j.advwatres.2009.06.001
- Moore, C., Wöhling, T., Doherty, J., 2010. Efficient regularization and uncertainty analysis using a global optimization methodology. *Water Resour. Res.* 46, W08527. doi:10.1029/2009WR008627
- Nakhla, G., 2003. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds—impact of process variables and scaleup implications. *Water Res.* 37, 1296–1307. doi:10.1016/S0043-1354(02)00491-8
- Neuman, S.P., 1973. Calibration of distributed parameter groundwater flow models viewed as a multiple-objective decision process under uncertainty. *Water Resour. Res.* 9, 1006–1021.
- Nex, F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlores dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ: Le cas des chloroéthènes.
- Odermatt, J.R., 1994. Natural chromatographic separation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX compounds) in a gasoline contaminated ground water aquifer. *Org. Geochem.* 21, 1141–1150. doi:10.1016/0146-6380(94)90076-0
- Ozcan, E., Mohan, C.K., 1998. Analysis of a simple particle swarm optimization system. *Intell. Eng. Syst. Artif. Neural Netw.* 8, 253–258.
- Papadopoulos, S.S., Bredehoeft, J.D., Cooper, H.H., 1973. On the analysis of “slug test” data. *Water Resour. Res.* 9, 1087–1089. doi:10.1029/WR009i004p01087
- Pardieck, D.L., Bouwer, E.J., Stone, A.T., 1992. Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: A review. *J. Contam. Hydrol.* 9, 221–242. doi:10.1016/0169-7722(92)90006-Z
- Parker, J.C., Park, E., 2004. Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.* 40.
- Parkhurst, D., Kipp, K., Engesgaard, P., Charlton, S., n.d. PHAST—A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions, U.S. Geological Survey. ed, Techniques and Methods 6–A8.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User’s guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Pfannkuch, H.-O., 1984. Determination of the contaminant source strength from mass exchange processes at the petroleum-ground-water interface in shallow aquifer systems, in: *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration. Proceedings of the NWWA/API Conference*, Houston, TX. pp. 5–7.
- Poeter, E.P., Hill, M.C., 1998. Documentation of UCODE: A Computer Code for Universal Inverse Modeling. DIANE Publishing.
- Poeter, E.P., Hill, M.C., Lu, D., Mehl, S.W., 2014. UCODE_2014, with New Capabilities to Define Parameters Unique to Predictions, Calculate Weights Using Simulated Values, Estimate Parameters with SVD, and Evaluate Uncertainty with MCMC. *Int. Ground Water Model. Cent. Rep.* Appear.
- Powers, S.E., Abriola, L.M., Weber, W.J., 1994. An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates. *Water Resour. Res.* 30, 321–332. doi:10.1029/93WR02923

- Powers, S.E., Loureiro, C.O., Abriola, L.M., Weber, W.J., 1991. Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resour. Res.* 27, 463–477.
- Powers, S.E., Nambi, I.M., Curry, G.W., 1998. Non-aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: Mechanisms and a local equilibrium modeling approach. *Water Resour. Res.* 34, 3293–3302. doi:10.1029/98WR02471
- Prommer, H., Barry, D.A., Chiang, W.-H., Zheng, C., 2001. PHT3D – A MODFLOW/MT3DMS-based reactive multi-component transport model. *Modflow 2001 Model. Odysseys* 477–483.
- Prommer, H., Barry, D., Davis, G., 2002. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. *J. Contam. Hydrol.* 59, 113–131. doi:10.1016/S0169-7722(02)00078-5
- Quintard, M., Whitaker, S., 1994. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. *Adv. Water Resour.* 17, 221–239.
- Quiot, F., Rollin, C., Bour, O., Bureau, J., 2008. Recommandations relatives au choix entre modèle analytique et numérique dans le cadre de l'étude du transfert de polluants dans les sols et les eaux souterraines (Guide méthodologique No. DRC-08-86031-00620A). INERIS.
- Radilla, G., 1997. Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport. Thèse de doctorat de l'ENSAM.
- Refsgaard, J.C., Christensen, S., Sonnenborg, T.O., Seifert, D., Højberg, A.L., Trolborg, L., 2012. Review of strategies for handling geological uncertainty in groundwater flow and transport modeling. *Adv. Water Resour.* 36, 36–50.
- Refsgaard, J.C., Henriksen, H.J., 2004. Modelling guidelines—terminology and guiding principles. *Adv. Water Resour.* 27, 71–82. doi:10.1016/j.advwatres.2003.08.006
- Refsgaard, J.C., Henriksen, H.J., 2002. State-of-the-art report on Quality Assurance in modelling related to river basin management (No. HarmoniQuA-report D-WP1-1). GEUS, Copenhagen.
- Refsgaard, J.C., Henriksen, H.J., Harrar, W.G., Scholten, H., Kassahun, A., 2005. Quality Assurance in Model Based Water Management - Review of Existing Practice and Outline of New Approaches. *Env. Model Softw* 20, 1201–1215. doi:10.1016/j.envsoft.2004.07.006
- Refsgaard, J.C., van der Sluijs, J.P., Højberg, A.L., Vanrolleghem, P.A., 2007. Uncertainty in the environmental modelling process—a framework and guidance. *Environ. Model. Softw.* 22, 1543–1556.
- Renard, B., Kavetski, D., Kuczera, G., Thyer, M., Franks, S.W., 2010. Understanding predictive uncertainty in hydrologic modeling: The challenge of identifying input and structural errors. *Water Resour. Res.* 46.
- Rinaldi, S., Louati, S., Bendjoudi, H., Marsily, G. de, 2014. Modeling of transient groundwater flow, pollutant transport, and biodegradation in an aquifer with large hydraulic head variations. *Hydrogeol. J.* 22, 943–956. doi:10.1007/s10040-013-1096-7
- Saada, A., Blanc, C., Colombano, S., Zornig, C., Verardo, E., 2013. Protocole opérationnel de gestion de sites par ATTenuation NATurelle dans le contexte réglementaire français Projet ATTENA – Phase 2.
- Schirmer, M., Durrant, G.C., Molson, J.W., Frind, E.O., 2001. Influence of transient flow on contaminant biodegradation. *Groundwater* 39, 276–282.

- Scholten, H., Kassahun, A., Refsgaard, J.C., Kargas, T., Gavardinas, C., Beulens, A.J.M., 2007. A methodology to support multidisciplinary model-based water management. *Environ. Model. Softw.* 22, 743–759. doi:10.1016/j.envsoft.2005.12.025
- Schreiber, M.E., Bahr, J.M., 2002. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments. *J. Contam. Hydrol.* 55, 29–56. doi:10.1016/S0169-7722(01)00184-X
- Schurig, C., Melo, V.A., Miltner, A., Kaestner, M., 2013. Characterisation of microbial activity in the framework of natural attenuation without groundwater monitoring wells?: a new Direct-Push probe. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9002–9015. doi:10.1007/s11356-013-1685-y
- Seagren, E.A., Rittmann, B.E., Valocchi, A.J., 2002. Bioenhancement of NAPL pool dissolution: experimental evaluation. *J. Contam. Hydrol.* 55, 57–85. doi:10.1016/S0169-7722(01)00186-3
- Seagren, E.A., Rittmann, B.E., Valocchi, A.J., 1994. Quantitative Evaluation of the Enhancement of NAPL-Pool Dissolution by Flushing and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 28, 833–839. doi:10.1021/es00054a014
- Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 809–818.
- Sharief, S.M.V., Eldho, T.I., Rastogi, A.K., Gurunadha Rao, V.V.S., 2012. Optimal groundwater remediation by pump and treat using FEM-and EGA-based simulation-optimization model. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste* 16, 106–117.
- Shi, X., Ye, M., Curtis, G.P., Miller, G.L., Meyer, P.D., Kohler, M., Yabusaki, S., Wu, J., 2014. Assessment of parametric uncertainty for groundwater reactive transport modeling. *Water Resour. Res.* 50, 4416–4439.
- Shi, Y., Eberhart, R.C., 1999. Empirical study of particle swarm optimization, in: *Evolutionary Computation, 1999. CEC 99. Proceedings of the 1999 Congress on. IEEE.*
- Singh, T.S., Chakrabarty, D., 2011. Multiobjective optimization of pump-and-treat-based optimal multilayer aquifer remediation design with flexible remediation time. *J. Hydrol. Eng.*
- Soga, K., Page, J.W.E., Illangasekare, T.H., 2004. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *J. Hazard. Mater.* 110, 13–27. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.02.034
- Solano-Serena, F., Marchal, R., Vandecasteele, J.P., 2001. Biodégradabilité de l'essence dans l'environnement: de l'évaluation globale au cas des hydrocarbures récalcitrants. *Oil Gas Sci. Technol.* 56, 479–498.
- Steefel, C.I., Appelo, C. a. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2014. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445–478. doi:10.1007/s10596-014-9443-x
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* Wiley and sons.
- Sublette, K., Peacock, A., White, D., Davis, G., Ogles, D., Cook, D., Kolhatkar, R., Beckmann, D., Yang, X., 2006. Monitoring Subsurface Microbial Ecology in a Sulfate-Amended, Gasoline-Contaminated Aquifer. *Groundw. Monit. Remediat.* 26, 70–78.
- Tchobanoglous, G., Schroeder, E.D., 1985. *Water quality: characteristics, modeling, modification.* Addison-Wesley.

- Tonkin, M., Doherty, J., 2009. Calibration-constrained Monte Carlo analysis of highly parameterized models using subspace techniques. *Water Resour. Res.* 45.
- Tonkin, M.J., Doherty, J., 2005. A hybrid regularized inversion methodology for highly parameterized environmental models. *Water Resour. Res.* 41, W10412. doi:10.1029/2005WR003995
- Trigueros, D.E.G., Módenes, A.N., Kroumov, A.D., Espinoza-Quiñones, F.R., 2010. Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer. *Process Biochem.* 45, 1355–1361. doi:10.1016/j.procbio.2010.05.007
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L., 2010. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 55–91.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Lagarde, F., Chauvière, C., Héduit, A., 2002. Hydrogen peroxide (H₂O₂) as a source of dissolved oxygen in COD-degradation respirometric experiments. *Water Res.* 36, 793–798. doi:10.1016/S0043-1354(01)00262-7
- US EPA, 1986. Background Document for the Ground-water Screening Procedure to Support 40 CFR Part 268--land Disposal Restrictions. Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA, O., 1995. How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers.
- U.S. Government, 2011. Guidance on the Development, Evaluation, and Application of Environmental Models. General Books.
- Verardo, E., Guerin, V., Colombano, S., Gourry, J.-C., Blessing, M., Zornig, C., Saada, A., 2013. Cas d'étude de gestion de site par ATTEnuation NATurelle: site 3 – hydrocarbures pétroliers projet ATTENA – phase 2.
- Vroblesky, D.A., Chapelle, F.H., 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resour. Res.* 30, 1561–1570.
- Vrugt, J.A., ter Braak, C.J.F., Clark, M.P., Hyman, J.M., Robinson, B.A., 2008. Treatment of input uncertainty in hydrologic modeling: Doing hydrology backward with Markov chain Monte Carlo simulation. *Water Resour. Res.* 44, W00B09. doi:10.1029/2007WR006720
- Wainwright, H.M., Chen, J., Sassen, D.S., Hubbard, S.S., 2014. Bayesian hierarchical approach and geophysical data sets for estimation of reactive facies over plume scales. *Water Resour. Res.* 50, 4564–4584. doi:10.1002/2013WR013842
- Wallis, I., Moore, C., Post, V., Wolf, L., Martens, E., Prommer, H., 2014. Using predictive uncertainty analysis to optimise tracer test design and data acquisition. *J. Hydrol.* 515, 191–204.
- Watermark Numerical Computing, 2005. (No. PEST, model-independent parameter estimation, user manual: 5th edition).
- Watts, R.J., Foget, M.K., Kong, S.-H., Teel, A.L., 1999. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *J. Hazard. Mater.* 69, 229–243. doi:10.1016/S0304-3894(99)00114-4
- Waveren, R.H.V., Groot, S., Scholten, H., Geer, F.C.V., Wösten, J.H.M., Koeze, R.D., Noort, J.J., 2000. Good Modelling Practice Handbook (No. STOWA Report 99-05). Utrecht, RWS-RIZA, Lelystad, The Netherlands.

- Weiner, J.M., Lauck, T.S., Lovley, D.R., 1998. Enhanced anaerobic benzene degradation with the addition of sulfate. *Bioremediation J.* 2, 159–173.
- Wellmann, J.F., Finsterle, S., Croucher, A., 2014. Integrating structural geological data into the inverse modelling framework of iTOUGH2. *Comput. Geosci.* 65, 95–109.
- Welter, D.E., White, J.T., Hunt, R.J., Doherty, J.E., 2015. Approaches in highly parameterized inversion—PEST++ Version 3, a Parameter ESTimation and uncertainty analysis software suite optimized for large environmental models (USGS Numbered Series No. 7-C12), Techniques and Methods. U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- White, J.T., Doherty, J.E., Hughes, J.D., 2014. Quantifying the predictive consequences of model error with linear subspace analysis. *Water Resour. Res.* 50, 1152–1173. doi:10.1002/2013WR014767
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons.
- Wood, A.L., Enfield, C.G., Espinoza, F.P., Annable, M., Brooks, M.C., Rao, P.S.C., Sabatini, D., Knox, R., 2005. Design of aquifer remediation systems: (2) Estimating site-specific performance and benefits of partial source removal. *J. Contam. Hydrol.* 81, 148–166. doi:10.1016/j.jconhyd.2005.08.004
- Xu, M., Eckstein, Y., 1995. Use of Weighted Least-Squares Method in Evaluation of the Relationship Between Dispersivity and Field Scale. *Ground Water* 33, 905–908. doi:10.1111/j.1745-6584.1995.tb00035.x
- Yang, Q., He, L., Lu, H.W., 2013. A Multiobjective Optimisation Model for Groundwater Remediation Design at Petroleum Contaminated Sites. *Water Resour. Manag.* 27, 2411–2427. doi:10.1007/s11269-013-0294-3
- Yang, X., Beckmann, D., Fiorenza, S., Niedermeier, C., 2005. Field Study of Pulsed Air Sparging for Remediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil and Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7279–7286. doi:10.1021/es050084h
- Yang, Y., Wu, J., Sun, X., Wu, J., Zheng, C., 2013. A niched Pareto tabu search for multi-objective optimal design of groundwater remediation systems. *J. Hydrol.* 490, 56–73. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.03.022
- Yeh, W.W.-G., 1986. Review of parameter identification procedures in groundwater hydrology: The inverse problem. *Water Resour. Res.* 22, 95–108.
- Yeh, W.W.-G., Yoon, Y.S., 1981. Aquifer parameter identification with optimum dimension in parameterization. *Water Resour. Res.* 17, 664–672.
- Yin, Y., 2009. Uncertainty Analysis and the Identification of the Contaminant Transport and Source Parameters for a Computationally Intensive Groundwater Simulation. University of Waterloo.
- Yong Yin, Sykes, J.F., Normani, S.D., 2015. Impacts of spatial and temporal recharge on field-scale contaminant transport model calibration. *J. Hydrol.* 527, 77–87. doi:10.1016/j.jhydrol.2015.04.040
- Yoon, H., Hart, D.B., McKenna, S.A., 2013. Parameter estimation and predictive uncertainty in stochastic inverse modeling of groundwater flow: Comparing null-space Monte Carlo and multiple starting point methods. *Water Resour. Res.* 49, 536–553.
- Zhang, C., Yoon, H., Werth, C.J., Valocchi, A.J., Basu, N.B., Jawitz, J.W., 2008. Evaluation of simplified mass transfer models to simulate the impacts of source zone architecture on nonaqueous phase liquid dissolution in heterogeneous porous media. *J. Contam. Hydrol.* 102, 49–60. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.05.007

- Zhang, G., Lu, D., Ye, M., Gunzburger, M., Webster, C., 2013. An adaptive sparse-grid high-order stochastic collocation method for Bayesian inference in groundwater reactive transport modeling. *Water Resour. Res.* 49, 6871–6892. doi:10.1002/wrcr.20467
- Zheng, C., Wang, P.P., 2002. A field demonstration of the simulation optimization approach for remediation system design. *Groundwater* 40, 258–266.
- Zheng, C., Wang, P.P., 1999a. MT3DMS, A modular three-dimensional multi-species transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide (No. SERDP-99-1). U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg.
- Zheng, C., Wang, P.P., 1999b. An integrated global and local optimization approach for remediation system design. *Water Resour. Res.* 35, 137–148. doi:10.1029/1998WR900032
- Zhou, H., Gómez-Hernández, J.J., Li, L., 2014. Inverse methods in hydrogeology: evolution and recent trends. *Adv. Water Resour.* 63, 22–37.
- Zou, Y., Huang, G.H., Maqsood, I., 2009. Time-varying optimal design for groundwater bioremediation: The pilot-scale study of a western Canadian site. *Ecol. Eng.* 35, 1138–1151. doi:10.1016/j.ecoleng.2009.03.006

Annexe

Annexe 1 : Guides de modélisation

| Pays | Nom du rapport | Référence |
|----------------|---|---------------------------------|
| USA | Fundamentals of Ground-Water Modeling - USEPA | (Bear et al., 1992) |
| USA | Guidance on the Development, Evaluation, and Application of Environmental Models - USEPA | (Gaber et al., 2008) |
| USA | - ASTM D6025-96 Standard Guide for Developing and Evaluating Ground-Water Modelling Codes | (ASTM, 2008b) |
| | - ASTM D6171-97 Standard Guide for Documenting a Ground-Water Modelling Code | (ASTM, 2010a) |
| | - ASTM D5979-96 Standard Guide for Conceptualisation and Characterization of Ground-Water Systems | (ASTM, 2008c) |
| | - ASTM D5880-95 Standard Guide for Subsurface Flow and Transport Modelling | (ASTM, 2006a) |
| | - ASTM D5447-95 Standard Guide for Application of a Ground-Water Flow Model to a Site-Specific Problem | (ASTM, 2010b) |
| | - ASTM D5490-93 Standard Guide for Comparing Ground-Water Flow Model Simulations to Site-Specific Information | (ASTM, 2008a) |
| | - ASTM D5610-94 Standard Guide for Defining Initial Conditions in Ground-Water Flow Modelling | (ASTM, 2008d) |
| | - ASTM D5611-94 Standard Guide for Conducting a Sensitivity Analysis for a Ground-Water Flow Model Application | (ASTM, 2008e) |
| | - ASTM D5718-95 Standard Guide for Documenting a Ground-Water Flow Model Application | (ASTM, 2006b) |
| | - ASTM D5981-96 Standard Guide for Calibrating a Ground-Water Flow Model Application | (ASTM, 2008f) |
| Pays-bas | Good Modelling Practice Handbook, Harmoniqua | (Waveren et al., 2000) |
| Australie | Murray-darling basin commission, Groundwater flow modelling guide line | (Middlemis, 2000) |
| USA-Californie | Bay-Delta Modeling Forum, Ad hoc Modeling Protocols Committee | BAY DELTA 2000 |
| Royaume-Unis | Guide to Good Practice for the Development of Conceptual Models and the Selection and Application of Mathematical Models of contaminant Transport Processes in the Subsurface - report NC/99/38/2 | (McMahon et al., 2001) |
| Royaume-Unis | Groundwater Resources Modelling : Guidance Notes and Template Project Brief (Version 1) | (Hulme et al., 2002) |
| Danemark | Modelling guidelines—terminology and guiding principles | (Refsgaard and Henriksen, 2004) |
| France | Programme R&D MACAOH (2001-2006) : modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères | (Côme et al., 2007a) |
| Australie | Australian groundwater modelling guidelines, Waterlines Report Series No. 82 | (Barnett et al., 2012) |
| Ecosse | Regulatory Method (WAT-RM-27), Modelling Methods for groundwater Abstractions v3.0 | SEPA 2013 |